

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. März 2001 (08.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/16200 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/08, 18/61, A61K 7/06
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08456
- (22) Internationales Anmeldedatum:
30. August 2000 (30.08.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 41 365.7 31. August 1999 (31.08.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NGUYEN KIM, Son [DE/DE]; Zedernweg 9, 69502 Hemsbach (DE). SANNER, Axel [DE/DE]; Lorscher Ring 2c, 67227 Frankenthal (DE). HÖSSEL, Peter [DE/DE]; Birkenweg 10, 67105 Schifferstadt (DE). MEYER, Hans, Joachim [DE/DE]; Nachtigallenstrasse 10, 67229 Gerolsheim (DE).
- (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
- Mit internationalem Recherchenbericht.
 - Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COSMETIC BASED ON OLIGOMERS AND POLYMERS CONTAINING URETHANE AND/OR UREA FUNCTIONAL GROUP

(54) Bezeichnung: KOSMETISCHES MITTEL AUF BASIS VON URETHAN- UND/ODER HARNSTOFFGRUPPEN-HALTIGEN OLIGOMEREN UND POLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to oligomers and polymers with urethane- and/or ureas and other functional groups, utilization of said oligomers and cosmetics which contain said oligomers and polymers.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Oligomere und Polymere mit Urethan- und/oder Harnstoffen und weiteren funktionellen Gruppen, die Verwendung dieser Oligomere und kosmetische Mittel, die diese Oligomere und Polymere enthalten.

WO 01/16200 A1

BEST AVAILABLE COPY

Kosmetisches Mittel auf Basis von Urethan- und/oder Harnstoffgruppen-haltigen Oligomeren und Polymeren

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Oligomere und Polymere mit Urethan- und/oder Harnstoffgruppen, die Verwendung dieser Oligomere in pharmazeutischen und kosmetischen Zubereitungen und kosmetische Mittel, die diese Oligomere und Polymere enthalten.

In der Kosmetik werden Polymere mit filmbildenden Eigenschaften zur Festigung, Strukturverbesserung und Formgebung der Haare verwendet. Diese Haarbehandlungsmittel enthalten im Allgemeinen eine Lösung des Filmbildners in einem Alkohol oder einem Gemisch aus Alkohol und Wasser.

Haarfestigungsmittel werden im Allgemeinen in Form von wässrig-alkoholischen Lösungen auf die Haare aufgesprüht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels werden die Haare an den gegenseitigen Berührungspunkten vom zurückbleibenden Polymer in der gewünschten Form gehalten. Die Polymere sollen einerseits so hydrophil sein, dass sie aus dem Haar ausgewaschen werden können, andererseits aber sollen sie hydrophob sein, damit die mit den Polymeren behandelten Haare auch bei hoher Luftfeuchtigkeit ihre Form behalten und nicht miteinander verkleben. Um eine möglichst effiziente Haarfestigerwirkung zu erzielen, ist es außerdem wünschenswert, Polymere einzusetzen, welche ein relativ hohes Molekulargewicht und eine relativ hohe Glas-temperatur (mindestens 10 °C) besitzen.

Ein weiterer aktueller Anspruch an Haarbehandlungsmittel ist es, dem Haar Flexibilität, ein natürliches Aussehen und Glanz zu verleihen, z. B. auch dann, wenn es sich um von Natur aus besonders kräftiges und/oder dunkles Haar handelt.

Bei der Formulierung von Haarfestigern ist außerdem zu berücksichtigen, dass aufgrund der Umweltbestimmungen zur Kontrolle der Emission flüchtiger organischer Verbindungen (VOC = volatile organic compounds) in die Atmosphäre eine Verringerung des Alkohol- und Treibmittelgehalts erforderlich ist.

Die DE-A-42 25 045 und die WO 94/03515 beschreiben die Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren, anionischen Polyurethanen als Haarfestiger. Diese Polyurethane sind aufgebaut aus

- a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
- b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden Diol
5 und
- c) mindestens einem Diisocyanat.

Die in diesen Polyurethanen enthaltenen Säuregruppen können durch
10 Neutralisation mit wenigstens einer Base in die entsprechenden Salze überführt werden. Dazu werden niedermolekulare Amine, wie 2-Amino-2-methylpropanol, Diethylaminopropylamin und Triisopropylamin eingesetzt.

- 15 Die EP-A-619 111 beschreibt die Verwendung von Polyurethanen auf Basis von organischen Diisocyanaten, Diolen und 2,2-Hydroxymethyl-substituierten Carboxylaten in Haarfixierungsmitteln. Zumindest ein Teil der Carbonsäuregruppen wird dabei mit einer organischen oder anorganischen Base, ausgewählt unter Natriumhydroxid,
20 Kaliumhydroxid, 2-Amino-2-methylpropanol, Histidin, Tris(hydroxymethyl)aminomethan und Triethanolamin, neutralisiert.

Die DE-A-195 41 658 beschreibt wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Pfropfpolymere aus einem Polyurethanpräpolymer mit end-
25 ständigen Isocyanatgruppen und einem freien Aminogruppen enthaltenden Protein.

- Die EP-A-636 361 beschreibt eine kosmetische Zusammensetzung, welche in einem kosmetisch verträglichen Träger mindestens einen
30 Pseudolatex auf Basis eines Polykondensates umfasst, das mindestens eine Polysiloxaneinheit und mindestens eine Polyurethan- und/oder Polyharnstoffeinheit mit anionischen oder kationischen Gruppen umfasst. Als Neutralisierungsmittel werden dabei Mineralbasen, niedermolekulare Amine und Aminoalkohole, Mineralsäuren
35 und niedermolekulare Carbonsäuren eingesetzt. Die WO 97/25021 hat einen vergleichbaren Offenbarungsgehalt. Die Auswaschbarkeit dieser Filmbildner ist nicht zufriedenstellend. Zudem besitzen sie aufgrund eines hohen Siloxananteils auch nicht die für ein Haarpolymer erforderliche Festigungswirkung.

- 40 Die DE-A-195 41 329 und die WO 97/17052 beschreiben Haarbehandlungsmittel, enthaltend ein in Wasser oder in einem Wasser/Alkohol-Gemisch lösliches oder dispergierbares Haarfestigerpolymer und zusätzlich ein in Wasser lösliches oder dispergierbares siloxanhaltiges Salz. Haarspray-Formulierungen auf Basis dieser siloxanhaltigen Salze, einem nicht siloxanhaltigen Haarfestigerpolymer und einem Siliconöl führen zu Filmen, die leicht, z. B. durch

mechanische Belastung, von der Haaroberfläche abgelöst werden. Die Festigungswirkung dieser Formulierungen ist daher verbesserungswürdig.

- 5 Die DE-A-195 41 326 und die WO 97/17386 beschreiben wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyurethane mit endständigen Säuregruppen, ihre Herstellung und ihre Verwendung. Dabei wird ein in Wasser lösliches oder dispergierbares Polyurethanpräpolymer mit endständigen Isocyanatgruppen mit einer Aminosulfonsäure oder
10 Aminocarbonsäure, insbesondere Taurin, Asparaginsäure und Glutaminsäure, umgesetzt.

- Keines der zuvor genannten Dokumente beschreibt Polyurethane auf Basis von Diisocyanaten und Oligomeren mit gegenüber Isocyanat-
15 gruppen reaktiven Gruppen, wobei diese Oligomere ihrerseits Urethan- und/oder Harnstoffgruppen eingebaut enthalten. Auch der Einsatz solcher Oligomere in polymergebundener und nicht-polymergebundener Form in kosmetischen Produkten wird nicht beschrieben.

- 20 An kosmetische und pharmazeutische Mittel zur Behandlung von Haut und Haaren werden spezielle Anforderungen bezüglich ihrer rheologischen Eigenschaften gestellt. So ist es z. B. ein aktueller Anspruch an Hautpflegeprodukte, einen hohen Anteil an pflegenden Substanzen aufzuweisen. Dabei handelt es sich oftmals um Verbindungen, wie natürliche Öle und Fette, etherische Öle etc., die
25 aufgrund ihrer Fließeigenschaften nur mit Hilfe von Zusatzstoffen in die gewünschte Anwendungsform, wie z. B. Stiftform, gebracht werden können. Auch an Haarpflegeprodukte, z. B. Shampoos, werden spezielle Ansprüche bezüglich ihrer Viskosität gestellt. Im Allgemeinen sollen solche Produkte eine höhere Viskosität bzw. ein
30 festere Konsistenz aufweisen, als dies mit den eingesetzten Wirk- und Pflegesubstanzen alleine erzielt wird. Vorzugsweise sollen Zusatzstoffe zur Einstellung der Viskosität bzw. der Konsistenz in möglichst geringen Mengen eingesetzt werden.

- 35 Die WO-A 98/17705 beschreibt eine Harzzusammensetzung, die esterterminierte Polyamide enthält und deren Verwendung zur Formulierung transparenter Gele aus flüssigen Kohlenwasserstoffen mit geringer Polarität.

- 40 Die WO-A 97/36572 beschreibt eine Basiszusammensetzung zur Herstellung kosmetischer Mittel, die wenigstens ein flüssiges Silicon und wenigstens ein gelbildendes Mittel enthält. Das flüssige Silicon wird dabei in Mengen von 0,5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf
45 das Gesamtgewicht der Zusammensetzung eingesetzt, die mit Ausführungsbeispielen belegten Formulierungen enthalten mindestens 27 Gew.-%. Als Gelbildner werden Polymere eingesetzt, die zwin-

gend Siloxangruppen und polare, zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen geeignete Gruppen eingebaut enthalten. Letztere sind ausgewählt unter Estergruppen, Urethangruppen, Harnstoffgruppen, Thioharnstoffgruppen und Amidgruppen. Die als Gelbildner
5 eingesetzten Polymere eignen sich dabei nicht als Verdicker für Öle, die nicht auf Silicon basieren. Auch die Verdickung von Ölgemischen aus Siliconölen und davon verschiedenen weiteren Ölen wird in dieser Schrift nicht beschrieben.

- 10 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue kosmetische Mittel, insbesondere zur Behandlung von Haut und Haaren, zur Verfügung zu stellen. Bevorzugt sollen die kosmetischen Mittel gute rheologische Eigenschaften aufweisen. Kosmetische Mittel in Form von Haarbehandlungsmitteln sollen klebfreie Filme mit guten flexiblen Eigenschaften bilden. Vorzugsweise sollen diese
15 Mittel dem Haar Glätte und Geschmeidigkeit verleihen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch kosmetische Mittel gelöst wird, die wenigstens ein Oligomer enthalten, das mindestens ein Diisocyanat und mindestens eine Verbindung mit wenigstens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen eingebaut enthält, wobei das Oligomer pro Molekül wenigstens zwei Urethan- und/oder Harnstoffgruppen und zusätzlich wenigstens zwei weitere funktionelle Gruppen mit aktiven Wasserstoffatomen umfasst.
25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein kosmetisches Mittel, enthaltend:

30 wenigstens ein Oligomer oder Polymer aus

- A) wenigstens einem Diisocyanat,
- B) wenigstens einer Verbindung mit wenigstens zwei gegenüber
35 Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, die ausgewählt ist unter
 - B1) aliphatischen und cycloaliphatischen Polyolen, Polyaminen und/oder Aminoalkoholen,
 - B2) Polyetherolen und/oder Diaminopolyethern,
 - 40 B3) Polysiloxanen mit wenigstens zwei aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül,
 - B4) Polyesterpolyolen,

und Mischungen davon, und

- C) gegebenenfalls mindestens einer Dicarbonsäure und/oder Hydroxycarbonsäure,

wobei das Oligomer pro Molekül wenigstens zwei Urethan- und/oder Harnstoffgruppen und zusätzlich wenigstens zwei weitere funktionelle Gruppen, die ausgewählt sind unter Hydroxyl-, primären und/oder sekundären Aminogruppen, umfasst.

Nach einer ersten bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel wenigstens ein Oligomer wie zuvor beschrieben.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel enthalten die Oligomere vorzugsweise in Form einer separaten Komponente und/oder eingebaut in ein Polymer. Bevorzugte Polymere, die die Oligomere in eingebauter Form enthalten, sind Polyurethane. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck "Polyurethane" auch Polymere, die Harnstoffgruppen statt oder zusätzlich zu den Urethangruppen aufweisen.

Bevorzugt weist das Oligomer 2 bis 50, insbesondere 3 bis 45 Urethan- und/oder Harnstoffgruppen pro Molekül auf.

Bevorzugt sind Oligomere aus den Komponenten A) und B), die ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 500 bis 10000, bevorzugt 600 bis 8000, insbesondere 700 bis 7000, aufweisen.

Weiterhin bevorzugt sind Oligomere aus den Komponenten A), B) und C), die ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 500 bis 20000, bevorzugt 600 bis 15000, insbesondere 700 bis 10000, aufweisen.

Hydroxylgruppenhaltige Oligomere weisen vorzugsweise eine Alkoholzahl (OH-Zahl) von etwa 5 bis 150 mg KOH/g, besonders bevorzugt 10 bis 150 mg KOH/g, insbesondere 20 bis 100 mg KOH/g, auf.

Amingruppenhaltige Oligomere weisen vorzugsweise eine Aminzahl von etwa 5 bis 150 mg KOH/g, besonders bevorzugt 10 bis 150 mg KOH/g, besonders bevorzugt 20 bis 100 mg KOH/g, auf. Bei Oligomeren, die sowohl Hydroxyl- als auch Aminogruppen aufweisen, liegt die Summe aus Alkohol- und Aminzahl vorzugsweise in einem Bereich von etwa 5 bis 150, besonders bevorzugt 10 bis 150, insbesondere 20 bis 100.

Bevorzugt weisen die Oligomere keine freien Isocyanatgruppen auf.

Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel auf Basis der genannten Oligomere im Allgemeinen auch ohne den Zusatz von silicongruppenhaltigen Komponenten gute anwen-

dungstechnische Eigenschaften. So verleihen z. B. Haarbehandlungsmittel, bei denen das Oligomer und/oder die übrigen Komponenten der Formulierung siliconfrei sind, dem Haar im Allgemeinen dennoch eine gute Flexibilität. Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel wenigstens ein Oligomer, das keine Silicongruppen umfasst. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel ein silicongruppenhaltiges Oligomer, wobei die übrigen Komponenten des Mittels siliconfrei sind. Insbesondere sind sowohl das Oligomer als auch die übrigen Komponenten des kosmetischen Mittels siliconfrei. Eine weitere geeignete Ausführungsform sind kosmetische Mittel, bei denen das Oligomer und/oder wenigstens eine weitere Komponente Silicongruppen enthalten.

15 Nach einer zweiten bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel wenigstens ein Polymer aus

- A) mindestens einem Diisocyanat,
- 20 B) mindestens einer Verbindung mit wenigstens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, die ausgewählt ist unter
- B1) aliphatischen und cycloaliphatischen Polyolen, Polyaminen und/oder Aminoalkoholen,
- 25 B2) Polyetherolen und/oder Diaminopolyethern,
- B3) Polysiloxanen mit wenigstens zwei aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül,
- B4) Polyesterpolyolen,
- 30 und Mischungen davon, und
- C) gegebenenfalls mindestens einer Dicarbonsäure und/oder Hydroxycarbonsäure.

35 Bevorzugt weist das Polymer 2 bis 80, insbesondere 4 bis 50 Urethan- und/oder Harnstoffgruppen pro Molekül auf.

Bevorzugt sind Polymere aus den Komponenten A) und B), die ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 700 bis 40000, bevorzugt 1000 bis 20000, insbesondere 1500 bis 15000, aufweisen.

Weiterhin bevorzugt sind Polymere aus den Komponenten A), B) und C), die ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 700 bis 80000, 45 bevorzugt 1000 bis 40000, insbesondere 1500 bis 20000, aufweisen.

Hydroxylgruppenhaltige Polymere weisen vorzugsweise eine Alkoholzahl (OH-Zahl) von etwa 5 bis 150 mg KOH/g auf. Amingruppenhaltige Polymere weisen vorzugsweise eine Aminzahl von etwa 5 bis 150 mg KOH/g auf. Bei Polymeren, die sowohl Hydroxyl- als auch Aminogruppen aufweisen, liegt die Summe aus Alkohol- und Aminzahl vorzugsweise in einem Bereich von etwa 5 bis 150.

Vorzugsweise sind die Polymere verträglich gegenüber hydrophoben (unpolaren) Verbindungen, d. h. in einem weiten Konzentrationsbereich mit ihnen unter Bildung homogener Gemische mischbar. In flüssigen hydrophoben Verbindungen sind die Polymere insbesondere löslich. Derartige Polymere werden im Folgenden als "öllöslich" bezeichnet.

Bevorzugt weisen die Polymere neben den Urethan- und/oder Harnstoffgruppen noch weitere zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigte Gruppen auf. Dabei handelt es sich vorzugsweise um Amidgruppen.

Bevorzugt sind Polymere, wobei die Komponente B) wenigstens ein Polyesterpolyol B4) umfasst. Insbesondere ist die Komponente B) ausgewählt unter Polyesterpolyolen B4), die wenigstens einen Ester eines zwei- oder mehrwertigen Alkohols mit wenigstens einer cyclischen oder acyclischen Dicarbonsäure, erhalten durch Dimerisierung ungesättigter C₆- bis C₃₀-Carbonsäuren, umfassen.

Vorzugsweise sind die Diisocyanate A) ausgewählt unter aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Diisocyanaten, wie Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Methylen-bis(phenyl)-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat und deren Isomerengemische, o-, m- und p-Xylylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat und Mischungen davon, insbesondere Isophorondiisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat und/oder Dicyclohexylmethandiisocyanat. Besonders bevorzugt wird Hexamethylen-diisocyanat eingesetzt. Gewünschtenfalls können bis zu 3 Mol-% der genannten Verbindungen durch Triisocyanate ersetzt sein.

Vorzugsweise handelt es sich bei den gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen der Komponente B) um Hydroxylgruppen, primäre und/oder sekundäre Aminogruppen.

Bevorzugt werden als Polyolkomponente B1) Diole eingesetzt, deren Molekulargewicht in einem Bereich von etwa 62 bis 500 g/mol liegt. Dazu zählen z. B. Diole mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,5-Pentandiol,

1,10-Decandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexaethylenglykol, Neopentylglykol, Cyclohexandimethylol, Glycerinmonostearat und Mischungen davon.

5

Bevorzugt werden als Komponente B1) weiterhin Triole und höherwertige Polyole mit 3 bis 100, bevorzugt 3 bis 70 Kohlenstoffatomen, eingesetzt. Bevorzugte Triole sind z. B. Glycerin und Trimethylolpropan. Bevorzugte Triole B1) sind weiterhin die Triester von Hydroxycarbonsäuren mit dreiwertigen Alkoholen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Triglyceride von Hydroxycarbonsäuren, wie z. B. Milchsäure, Hydroxystearinsäure und Ricinolsäure. Geeignet sind auch natürlich vorkommende Gemische, die Hydroxycarbonsäuretriglyceride enthalten, insbesondere Ricinusöl. Bevorzugte höherwertige Polyole B1) sind z. B. Erythrit, Pentaerythrit und Sorbit.

Bevorzugte Aminoalkohole B1) sind z. B. 2-Aminoethanol, 2-(N-Methylamino)ethanol, 3-Aminopropanol, 4-Aminobutanol, 1-Ethylaminobutan-2-ol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 4-Methyl-4-aminopentan-2-ol etc.

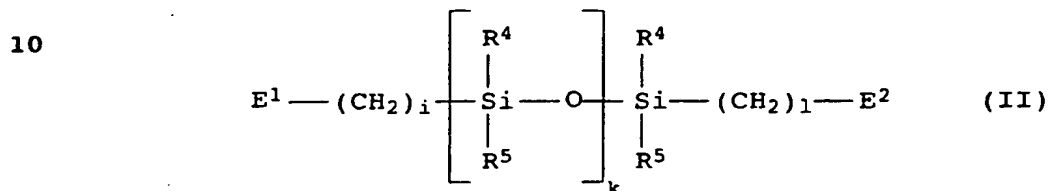
Bevorzugte Polyamine B1) sind z. B. Diamine, wie Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan und 1,6-Diaminohexan. Bevorzugte Triamine B1) sind z. B. Di-ethylentriamin, N,N'-Diethyldiethylentriamin etc. Bevorzugte höherwertige Polyamine sind z. B. Triethylentetramin etc.

Die als Komponente B1) genannten Verbindungen können einzeln oder in Mischungen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Cyclohexandimethylol und Mischungen davon eingesetzt.

Bei der Komponente B2) handelt es sich bevorzugt um ein Polyetherol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von etwa 300 bis 5 000, bevorzugt etwa 400 bis 4000, insbesondere 500 bis 1500. Bevorzugte Polyetherole sind Polyalkylenglykole, z. B. Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane, Copolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, die die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten, etc. Vorzugsweise werden als Komponente B2) Polytetrahydrofurane und Mischungen, die diese enthalten, eingesetzt.

Geeignete Polytetrahydrofurane B2) können durch kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart von sauren Katalysatoren, wie z. B. Schwefelsäure oder Fluoroschwefelsäure, hergestellt werden. Derartige Herstellungsverfahren sind dem Fachmann 5 bekannt.

Bei den Polysiloxanen B3) handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung der Formel II



15
worin

R^4 und R^5 unabhängig voneinander für C_1 - bis C_4 -Alkyl, Benzyl oder Phenyl stehen,

20
 E^1 und E^2 unabhängig voneinander für OH oder NHR^6 stehen, wobei R^6 für Wasserstoff, C_1 - bis C_6 -Alkyl oder C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl steht,

25 i und l unabhängig voneinander für 2 bis 8 stehen,

k für 3 bis 50 steht,

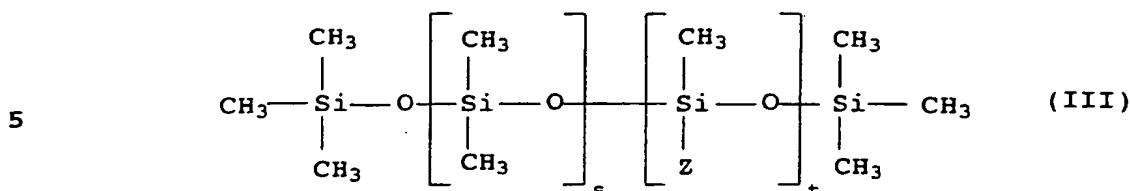
und Mischungen davon.

30
Geeignete Alkylreste sind z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl etc. Geeignete Cycloalkylreste sind z. B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl etc.

35
Vorzugsweise stehen R^4 und R^5 beide für Methyl.

Diese Polysiloxane B3) weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 300 bis 5000, bevorzugt 400 40 bis 3000, auf.

Bei den Polysiloxanen B3) handelt es sich weiterhin vorzugsweise um eine Verbindung der Formel III



worin

10

die Reihenfolge der Siloxaneinheiten beliebig ist,

s für einen Wert von 5 bis 200, bevorzugt 10 bis 100, steht,

15 t für einen Wert von 1 bis 20, bevorzugt 2 bis 10, steht,

Z für einen Rest der Formel $-(\text{CH}_2)_u-\text{NH}_2$ steht, worin u für eine ganze Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 6 steht, oder

20 Z für einen Rest der Formel $-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}-(\text{CH}_2)_y-\text{NH}_2$ steht, worin x und y unabhängig voneinander für 0 bis 10, bevorzugt 1 bis 6, stehen, wobei die Summe aus x und y für 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 6, steht.

25 Dazu zählen z. B. die MAN- und MAR-Marken der Fa. Hüls sowie die Finish-Marken der Fa. Wacker, z. B. Finish WT 1270.

Geeignete Verbindungen B3) sind auch die in der EP-A-227 816 beschriebenen Polydimethylsiloxane, auf die hiermit Bezug genommen
30 wird.

Geeignete Polyesterpolyole B4) sind lineare und verzweigte Polymere mit endständigen OH-Gruppen, z. B. solche mit mindestens zwei OH-Gruppen. Polyesterpolyole lassen sich z. B. durch Ver-
35 esterung von aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Di-, Tri- und/oder Polycarbonsäuren sowie von Hydroxycarbonsäuren mit Di-, Tri- und/oder Polyolen herstellen. Bevorzugte Polyesterole B4) sind Polyesterdiole.

40 Vorzugsweise weisen die Polyesterole B4) ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 400 bis 5000, bevorzugt 500 bis 4000, insbesondere 600 bis 3000, auf.

Bevorzugt ist die Komponente B4) ausgewählt unter Estern zwei-
45 oder mehrwertiger Alkohole mit mindestens einer Carbonsäure, wobei die Carbonsäure ausgewählt ist unter

- cyclischen oder acyclischen Dicarbonsäuren, erhalten durch Dimerisierung ungesättigter C₆- bis C₃₀-Carbonsäuren,
- aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen C₈- bis C₃₀-Dicarbonsäuren,
- 5 - aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen C₈- bis C₃₀-Hydroxycarbonsäuren,

und Mischungen davon.

- 10 Durch Dimerisierung ein- oder mehrfach ungesättigter Carbonsäuren werden Gemische aus acyclischen und cyclischen Dicarbonsäuren erhalten, die als dimere Säuren bzw. Dimerfettsäuren bezeichnet werden. Bevorzugt werden zur Herstellung der Komponente B4) Dimerfettsäuregemische eingesetzt, die Dimerfettsäuren mit 8 bis
- 15 54 Kohlenstoffatomen enthalten. Bevorzugt sind Dimerfettsäuren mit durchschnittlich 36 Kohlenstoffatomen, die z. B. bei der Dimerisierung von ungesättigten C₁₈-Fettsäuren enthalten werden. Dimerfettsäuren sind kommerziell erhältlich und erhalten produktionsbedingt Anteile von verzweigten Monofettsäuren und Trimer-
- 20 fettsäuren. Diese können gewünschtenfalls vor dem Einsatz der Dimersäuren zur Herstellung der Komponente B4) destillativ abgetrennt werden. Zur Herstellung der Komponente B4) werden die Dimerfettsäuren mit Diolen, Triolen und/oder Polyolen verestert. Vorzugsweise werden zur Herstellung der Komponente B4) Dimerfett-
- 25 säuren mit aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diolen, Triolen und/oder Polyolen verestert, wie sie zuvor als Komponente B1) beschrieben sind. Gewünschtenfalls können die Alkohole dabei allein oder in Mischungen eingesetzt werden.
- 30 Bevorzugt als Komponente B4) sind weiterhin Polyesterdiole, insbesondere solche auf Basis aromatischer Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Na- oder K-Sulfoisophthalsäure etc., aliphatischer Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure oder Bernsteinsäure etc., und cycloaliphatischer Dicarbonsäuren, wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandicarbonsäure. Als
- 35 Diolkomponente dieser Polyesterdiole B4) kommen insbesondere aliphatische Diole in Betracht, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, 1,4-Dimethylolcyclohexan.
- 40 Bevorzugt sind Polyesterdiole B4) auf Basis von aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen, insbesondere solche, bei denen die aromatische Dicarbonsäure 10 bis 95 Mol-%, insbesondere 40 bis 90 Mol-% des gesamten Dicarbonsäurean-
- 45 teils (Rest aliphatische Dicarbonsäuren) ausmacht.

Besonders bevorzugte Polyesterdiole B4) sind die Umsetzungsprodukte aus Phthalsäure/Diethylenglykol, Isophthalsäure/1,4-Butandiol, Isophthalsäure/Adipinsäure/1,6-Hexandiol, 5-NaSO₃-Isophthalsäure/Phthalsäure/Adipinsäure/1,6-Hexandiol, Adipinsäure/Ethylenglykol, Isophthalsäure/Adipinsäure/Neopentylglykol, Isophthalsäure/Adipinsäure/Neopentylglykol/Diethylenglykol/Dimethylolcyclohexan und 5-NaSO₃-Isophthalsäure/Isophthalsäure/Adipinsäure/Neopentylglykol/Diethylenglykol/Dimethylolcyclohexan, Isophthalsäure/Adipinsäure, Neopentylglykol/Dimethylolcyclohexan.

10

Bevorzugt als Komponente B4) sind weiterhin Polyesterdiole auf Basis von linearen oder verzweigten, C₈- bis C₃₀-Di- oder Polycarbonsäuren. Diese können gewünschtenfalls eine oder mehrere zusätzliche funktionelle Gruppen, wie z. B. Hydroxylgruppen, aufweisen. Geeignete Di- und Polycarbonsäuren sind z. B. Acetalsäure, Dodecandisäure, Korksäure, Pimelinsäure, Sebacinsäure, Tetradecandisäure, Citronensäure, Ricinolsäure, Hydroxystearinsäure und Gemische davon. Bevorzugte Diole zur Herstellung dieser Komponente B4) sind z. B. 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Diethylenglykol, Glycerinmonostearat und Gemische davon.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel wenigstens ein Oligomer aus dem Komponenten A) und B), welches mindestens zwei endständige Gruppen mit aktiven Wasserstoffatomen aufweist, die ausgewählt sind unter Hydroxyl-, primären und/oder sekundären Aminogruppen.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel wenigstens ein Oligomer, welches mindestens eine Komponente B4) eingebaut enthält, die ausgewählt ist unter Estern zwei- oder mehrwertiger Alkohole mit mindestens einer Carbonsäure, wobei die Carbonsäure ausgewählt ist unter

- 35 - cyclischen und acyclischen Dicarbonsäuren, erhalten durch Dimerisierung ungesättigter C₆- bis C₃₀-Carbonsäuren,
- aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen C₈- bis C₃₀-Dicarbonsäuren,
- C₈- bis C₃₀-Hydroxycarbonsäuren

40

und Mischungen davon.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel wenigstens ein Oligomer aus den Komponenten A) und B4).

45

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel wenigstens ein Polymer aus den Komponenten A) und B), wobei die Komponente B) wenigstens eine Verbindung der Komponente B4) umfasst. Besonders bevorzugt sind kosmetische Mittel, die wenigstens ein Polymer aus den Komponenten A) und B4) enthalten.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel wenigstens ein Oligomer aus den Komponenten A), B) und C). Bevorzugt ist die Carbonsäure C) ausgewählt unter den zuvor genannten cyclischen und acyclischen Dicarbonsäuren, erhalten durch Dimerisierung ungesättigter C₆- bis C₃₀-Carbonsäuren, aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen C₈- bis C₃₀-Dicarbonsäuren, C₈- bis C₃₀-Hydroxycarbonsäuren und Mischungen davon. Besonders bevorzugt ist die Komponente C) ausgewählt unter Sebacinsäure, Acelainsäure, C₃₆-Dimerfettsäure, Ricinolsäure, Hydroxystearinsäure und Gemischen davon.

Die Oligomere auf Basis mindestens einer Carbonsäure C) weisen in Abhängigkeit von den funktionellen Gruppen der Komponente B) Carbonsäureester- und/oder Carbonsäureamidgruppen auf.

Vorzugsweise enthalten die kosmetischen Mittel wenigstens ein Oligomer aus den Komponenten A), B1) und C).

Bevorzugt sind Oligomere aus den Komponenten A), B1) und C), die erhältlich sind durch Umsetzung mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I



worin

- R¹ für C₂- bis C₁₂-Alkylen, C₅- bis C₈-Cycloalkylen oder Arylen steht, wobei Alkylenreste durch einen oder zwei C₅- bis C₈-Cycloalkylen- oder Arylenreste unterbrochen sein können,
- R² für einen von einem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diisocyanat nach Entfernen der Isocyanatgruppen abgeleiteten Rest steht,
- A¹ für O oder NR³ steht, wobei R³ für Wasserstoff, C₁- bis C₆-Alkyl oder C₅- bis C₈-Cycloalkyl steht,

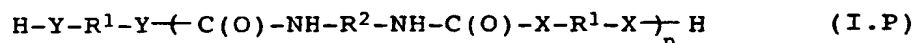
mit mindestens einer Carbonsäure C), die ausgewählt ist unter cyclischen oder acyclischen Dicarbonsäuren, erhalten durch Dimerisierung ungesättigter C₆- bis C₃₀-Carbonsäuren, aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen C₈- bis C₃₀-Dicarbonsäuren, C₈- bis C₃₀-Hydroxycarbonsäuren, und Mischungen davon. In der For-

mel I kann R¹ auch für einen von Glycerinmonostearat durch Entfernen der OH-Gruppen abgeleiteten Rest stehen.

Vorzugsweise enthalten die kosmetischen Mittel wenigstens ein Polymer aus den Komponenten A), B1) und C).

Bevorzugt sind Polymere aus den Komponenten A), B1) und C), die erhältlich sind durch Umsetzung mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I.P

10



15 worin

R¹ für C₂- bis C₁₂-Alkylen, C₅- bis C₈-Cycloalkylen oder Arylen steht, wobei Alkylenreste durch einen oder zwei C₅- bis C₈-Cycloalkylen- oder Arylenreste unterbrochen sein können,

20 R² für einen von einem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diisocyanat nach Entfernen der Isocyanatgruppen abgeleiteten Rest steht,

X in jeder Wiederholungseinheit einmal für O und einmal für A¹ steht,

Y einmal für O und einmal für A¹ steht,

25 A¹ für O oder NR³ steht, wobei R³ für Wasserstoff, C₁- bis C₆-Alkyl oder C₅- bis C₈-Cycloalkyl steht, und

n für eine ganze Zahl von 1 bis 20, und bevorzugt 1 bis 5, steht,

30 mit mindestens einer Carbonsäure C), die ausgewählt ist unter cyclischen oder acyclischen Dicarbonsäuren, erhalten durch Dimerisierung ungesättigter C₆- bis C₃₀-Carbonsäuren, aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen C₈- bis C₃₀-Dicarbonsäuren, C₈- bis C₃₀-Hydroxycarbonsäuren, und Mischungen davon. In der For-

35 mel I.P kann R¹ auch für einen von Glycerinmonostearat durch Entfernen der OH-Gruppen abgeleiteten Rest stehen.

Zur Herstellung dieser Oligomeren der Formel I bzw. Polymeren der Formel I.P wird vorzugsweise wenigstens ein Diisocyanat A) der

40 Formel OCN-R²-NCO mit wenigstens einer Verbindung B1) der Formel HO-R¹-A¹-H umgesetzt. Dabei besitzen die Reste R¹, R² und A¹ die zuvor angegebenen Bedeutungen.

Vorzugsweise werden zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln I und I.P Diisocyanate A) eingesetzt, die ausgewählt sind unter aliphatischen Diisocyanaten, wie Tetramethylen-

diisocyanat, Hexamethylendiisocyanat und Gemischen, die diese enthalten.

Vorzugsweise werden zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln I und I.P Diole und Aminoalkohole der Formel $\text{HO-R}^1\text{-A}^1\text{-H}$ eingesetzt, die ausgewählt sind unter den zuvor als Komponente B1) genannten Diolen und Aminoalkoholen. Besonders bevorzugt sind aliphatische Diole und Aminoalkohole, wie 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 4-Aminobutanol, 6-Aminohexanol und Gemische davon.

Vorzugsweise liegt das Molmengenverhältnis von Diisocyanat zu Verbindung der Formel $\text{HO-R}^1\text{-A}^1\text{-H}$ in einem Bereich von 1:1,1 bis 1:2,5, bevorzugt bei etwa 1:2.

15

Die Herstellung der in den erfindungsgemäßen kosmetischen Mitteln enthaltenen Oligomere aus den Komponenten A) und B) erfolgt durch Umsetzung wenigstens eines Diisocyanates A) mit den gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen der Komponente B). Werden zur Umsetzung Hydroxylgruppen-haltige Komponenten B) eingesetzt, so erfolgt die Umsetzung im Allgemeinen bei einer erhöhten Temperatur im Bereich von etwa 40 bis 150 °C, bevorzugt etwa 70 bis 120 °C. Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel in der Schmelze oder in einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch erfolgen. Geeignete Lösungsmittel sind aprotisch polare Lösungsmittel, z. B. Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid und bevorzugt Ketone, wie Aceton und Methylethylketon. Die Herstellung von Oligomeren, die keine Hydroxylgruppen-haltigen Komponenten eingebaut enthalten, erfolgt durch Umsetzung der Amingruppen-haltigen Komponenten B) mit den Diisocyanaten A) bei einer Temperatur im Bereich von etwa 0 bis 60 °C, bevorzugt 10 bis 50 °C. Neben den zuvor genannten Lösungsmitteln kann die Herstellung von Oligomeren, die keine Hydroxylgruppen-haltigen Komponenten eingebaut enthalten, auch in Wasser, C₁- bis C₄-Alkoholen, wie Methanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol und bevorzugt in Ethanol und Ethanol-Wasser-Gemischen erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Reaktion unter einer Inertgasatmosphäre, wie z. B. unter Stickstoff. Des Weiteren erfolgt die Reaktion vorzugsweise bei Umgebungsdruck oder unter erhöhtem Druck. Die Komponenten werden bevorzugt in solchen Mengen eingesetzt, dass das Verhältnis von NCO-Äquivalent der Verbindungen der Komponente A) zu Äquivalent aktives Wasserstoffatom der Komponenten B) in einem Bereich von etwa 0,3:1 bis 1,1:1, bevorzugt 0,4:1 bis 0,9:1, liegt.

45

Die Herstellung von Oligomeren aus den Komponenten A), B) und C) erfolgt bevorzugt durch Umsetzung wenigstens eines Reaktionsproduktes aus den Komponenten A) und B) mit wenigstens einer Carbonsäure C).

5

Die Herstellung erfolgt vorzugsweise ohne Zusatz eines Lösungsmittels. Die Reaktionstemperatur liegt bevorzugt in einem Bereich von etwa 100 bis 250 °C, insbesondere 150 bis 220 °C. Die Entfernung des bei der Reaktion gebildeten Reaktionswassers erfolgt

- 10 nach üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden, wie z. B. durch Abdestillieren. Die Reaktion kann bei Normaldruck oder vorzugsweise bei verringertem Druck erfolgen. Die Polykondensationsreaktion kann durch Einsatz von Katalysatoren in den hierbei üblichen Mengen beschleunigt werden. Geeignete Katalysatoren sind z. B.
- 15 Schwefelsäure, Phosphorsäure, Alkyl- und Arylsulfonsäuren, saure Ionenaustauscher, Tetrabutyltitanat etc.

- Die Herstellung von Oligomeren aus den Komponenten A), B) und C) kann auch durch Umsetzung wenigstens eines Umsetzungsproduktes
- 20 aus den Komponenten A) und B) mit einem Derivat einer Säure C) erfolgen. Geeignete Derivate sind z. B. die Säurehalogenide, -anhydride und die -ester mit C₁- bis C₄-Alkanolen.

- Bei der Herstellung der Oligomeren aus den Komponenten A), B) und
- 25 C) wird das Molmengenverhältnis von Umsetzungsprodukt aus A) und B) zu Dicarbonsäure bzw. Hydroxycarbonsäure C) vorzugsweise so gewählt, dass die resultierenden Oligomere im Wesentlichen keine freien Carbonsäuregruppen aufweisen.

- 30 Die Herstellung der in den erfindungsgemäßen kosmetischen Mitteln enthaltenen Polymere erfolgt im Allgemeinen wie zuvor für die Oligomere beschrieben. Die Umsetzung der Komponenten A) und B) erfolgt vorzugsweise in Masse bzw. in der Schmelze. Die Temperatur liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 60 bis 170 °C.
- 35 Gewünschtenfalls kann ein Temperaturgradient eingesetzt werden, wobei man z. B. die Edukte zunächst etwa 1 bis 8 Stunden bei einer Temperatur im Bereich von etwa 60 bis 100 °C und anschließend etwa 1 bis 6 Stunden bei einer Temperatur im Bereich von etwa 100 bis 170 °C umsetzt. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise unter einer
- 40 Inertgasatmosphäre. Die resultierenden Polymere weisen vorzugsweise keine freien Isocyanatgruppen auf. Gegebenenfalls noch vorhandene Isocyanatgruppen können durch abschließende Umsetzung mit wenigstens einer Verbindung mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen deaktiviert werden. Bevorzugt werden dazu natürliche oder synthetische Fettalkohole, Fettamine oder von C) ver-
- 45

schiedene Hydroxycarbonsäuren eingesetzt. Bevorzugt ist auch Ricinusöl.

Zur Herstellung öllöslicher Polymere kann man bevorzugt nach zwei alternativen Syntheserouten Syn 1 und Syn 2 verfahren:

Syn 1:

- Umsetzung wenigstens einer Dicarbonsäure, vorzugsweise einer Dimerfettsäure, mit wenigstens einem Diol zu einem Polyesterdiol und
- Umsetzung des Polyesterdiols mit wenigstens einem Diisocyanat zu einem öllöslichen Polymer.

15

Syn 2:

- Umsetzung wenigstens eines Diisocyanats mit wenigstens einem Diol zu einem urethanhaltigen Diol oder einem Polyurethandiol und
- Umsetzung des Polyurethandiols mit wenigstens einer Dicarbonsäure, vorzugsweise einer Dimerfettsäure, zu einem öllöslichen Polymer.

25

Besonders bevorzugt ist die Syntheseroute Syn 2. Die Umsetzungen erfolgen vorzugsweise in der Schmelze oder in einem Öl als Lösungsmittel. Bevorzugt ist die Herstellung in einem kosmetisch verträglichen Öl, wie es auch zur Formulierung kosmetischer Mittel, die die erfindungsgemäßen öllöslichen Polymere enthalten, eingesetzt wird.

Vorzugsweise enthalten die kosmetischen Mittel wenigstens ein Oligomer aus den Komponenten A) und B1). Bei der Herstellung dieser Oligomere liegt das Verhältnis von NCO-Äquivalent der Verbindungen der Komponente A) zu Äquivalent aktives Wasserstoffatom der Verbindungen der Komponente B1) in einem Bereich von etwa 0,3:1 bis 0,9:1. Bevorzugt weisen die Oligomere aus den Komponenten A) und B1) ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 500 bis 5000, besonders bevorzugt 600 bis 3000, insbesondere 700 bis 2000, auf.

Vorzugsweise enthalten die kosmetischen Mittel wenigstens ein Oligomer aus den Komponenten A) und B2). Bei der Herstellung dieser Oligomere liegt das Verhältnis von NCO-Äquivalent der Verbindungen der Komponente A) zu Äquivalent aktives Wasserstoffatom der Komponenten B2) in einem Bereich von etwa 0,5:1 bis 1:1, be-

vorzugt 0,5:1 bis 0,95:1, besonders bevorzugt 0,5:1 bis 0,8:1. Bevorzugt weisen die Oligomeren aus den Komponenten A) und B2) ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 500 bis 5000, besonders bevorzugt 600 bis 3000 auf. Polymere aus den Komponenten A) und B2) weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich bis etwa 15000, besonders bevorzugt etwa 6000, auf.

Vorzugsweise enthalten die kosmetischen Mittel wenigstens ein Oligomer aus den Komponenten A) und B3). Bei der Herstellung dieser Oligomere liegt das Verhältnis von NCO-Äquivalent der Verbindungen der Komponente A) zu Äquivalent aktives Wasserstoffatom der Komponenten B3) in einem Bereich von etwa 0,5:1 bis 0,9:1. Diese Polysiloxane weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 300 bis 5000, bevorzugt 400 bis 3000, auf.

Vorzugsweise enthalten die kosmetischen Mittel wenigstens ein Oligomer aus den Komponenten A) und B4). Bei der Herstellung dieser Oligomere liegt das Verhältnis von NCO-Äquivalent der Verbindungen der Komponente A) zu Äquivalent aktives Wasserstoffatom der Komponenten B4) in einem Bereich von etwa 0,4:1 bis 1:1, bevorzugt 0,4:1 bis 0,95:1, besonders bevorzugt 0,4:1 bis 0,9:1. Bevorzugt liegt das Molekulargewicht der Oligomeren aus den Komponenten A) und B4) in einem Bereich von etwa 500 bis 7000, besonders bevorzugt 600 bis 6000, insbesondere 700 bis 5000. Polymere aus den Komponenten A) und B4) weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich bis etwa 20000, besonders bevorzugt etwa 12000, insbesondere etwa 10000, auf.

Vorzugsweise enthalten die kosmetischen Mittel wenigstens ein Oligomer aus den Komponenten A), B), besonders bevorzugt B1), und C). Vorzugsweise haben diese Reaktionsprodukte ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 500 bis 20000, bevorzugt 600 bis 15000, insbesondere 700 bis 10000.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Oligomer, das mindestens ein Diisocyanat A) und mindestens eine Komponente B4), wie zuvor beschrieben, eingebaut enthält.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Oligomer, das mindestens ein Diisocyanat A), mindestens eine Komponente B) und mindestens eine Dicarbonsäure und/oder Hydroxycarbonsäure C), wie zuvor beschriebene, eingebaut enthält.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel wenigstens ein Oligomer, wie zuvor beschrieben, in Form einer separaten Komponente.

- 5 Nach einer bevorzugten Ausführungsform liegen die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel, welche die Oligomere oder die Polymere als separate Komponente enthalten, in Form eines Haarbehandlungsmittels vor. Dazu zählen z. B. Haarsprays, Schaumfestiger, Haarmousse, Haargel und Shampoos. Geeignete Komponenten zur Formulierung von Haarbehandlungsmitteln werden im Folgenden für Haarbehandlungsmittel auf Basis von Polymeren, die die Oligomere einpolymerisiert enthalten, ausführlich beschrieben. Auf die dort genannten Inhaltsstoffe und Formulierungen wird in vollem Umfang Bezug genommen. Bevorzugt enthalten die Haarbehandlungsmittel die Oligomere in einer Menge im Bereich von etwa 0,01 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels. Im Allgemeinen weisen Haarkosmetika auf Basis der zuvor beschriebenen Oligomere bessere Filmeigenschaften, wie z. B. eine verringerte Klebrigkeit, auf als entsprechende Produkte ohne diese Additive. Im Allgemeinen wird mit den erfindungsgemäßen Mitteln eine bessere Flexibilität erzielt als mit herkömmlichen Mitteln. Die mit den erfindungsgemäßen Mitteln behandelten Haare weisen somit im Allgemeinen gute Geschmeidigkeit und/oder Kämmbarkeit auf.
- 25 Zur Formulierung von Haarfestigern werden bevorzugt Oligomere aus den Komponenten A) und B1) eingesetzt.

- Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegen die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel in Form eines ölhaltigen oder fetthaltigen kosmetischen Präparates vor. Dazu zählen z. B. Cremes, Mascara, Augen-Make-up, Gesichts-Make-up, kosmetische Öle, Babyöl, Badeöl, Make-up-Entferner, Hautfeuchthaltemittel, Sonnenschutzmittel, Lippenpflegemittel, wasserfreie Handwaschmittel, medizinische Salben etc.

- Die erfindungsgemäßen ölhaltigen bzw. fetthaltigen kosmetischen Mittel weisen z. B. eine Öl- bzw. Fettkomponente auf, die ausgewählt ist unter: Kohlenwasserstoffen geringer Polarität, wie Mineralölen; linearen gesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Tetrade-
can, Hexadecan, Octadecan etc.; cyclischen Kohlenwasserstoffen, wie Decahydronaphthalin; verzweigten Kohlenwasserstoffen; Estern, bevorzugt Estern von Fettsäuren, wie z. B. die Ester von C₁- bis C₂₄-Monoalkoholen mit C₁- bis C₂₂-Monocarbonsäuren, wie Isopropylisostearat, n-Propylmyristat, iso-Propylmyristat, n-Propylpalmitat, iso-Propylpalmitat, Hexacosanylpalmitat, Octacosanylpalmitat, Triacontan-
45 ylpalmitat, Dotriacontanylpalmitat, Tetra-
triacontanylpalmitat, Tetratriacont-

- tanylpalmitat, Hexacosanylestearat, Octacosanylestearat, Triacontanylestearat, Dotriacontanylestearat, Tetratriacontanylestearat; Salicylaten, wie C₁- bis C₁₀-Salicylaten, z. B. Octylsalicylat; Benzoatestern, wie C₁₀- bis C₁₅-Alkylbenzoaten, Benzylbenzoat; anderen kosmetischen Estern, wie Fettsäuretriglyceriden, Propylenglykolmonolaurat, Polyethylenglykolmonolaurat, Castoröl, C₁₀- bis C₁₅-Alkylactaten, etc. Die erfindungsgemäßen ölhaltigen bzw. fetthaltigen kosmetischen Mittel enthalten diese Komponenten im Allgemeinen in einer Menge von mindestens 0,1, bevorzugt mindestens 0,2, insbesondere mindestens 0,5 Gew.-%. Geeignet sind z. B. Mengen von etwa 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 20 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.
- 15 Die erfindungsgemäßen ölhaltigen bzw. fetthaltigen kosmetischen Mittel enthalten die zuvor beschriebenen Oligomere und Polymere oder deren Reaktionsprodukte im Allgemeinen in einer Menge von etwa 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels.

- Weiterhin können die ölhaltigen bzw. fetthaltigen kosmetischen Mittel Hilfs- und/oder Zusatzstoffe, wie Emulgatoren, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Wachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, UV-Adsorber, Farb- und Duftstoffe etc. enthalten.

- Vorzugsweise wird zur Herstellung der erfindungsgemäßen öl- bzw. fetthaltigen kosmetischen Mittel ein Oligomer eingesetzt, das wenigstens ein Diisocyanat A) und wenigstens eine Komponente B), die ausgewählt ist unter den Komponenten B2) bis B4), eingebaut enthält. Vorzugsweise wird zur Herstellung der öl- bzw. fetthaltigen Mittel weiterhin ein Oligomer aus den Komponenten A), B), bevorzugt B1), und C) eingesetzt.

- Die erfindungsgemäßen öl- bzw. fetthaltigen kosmetischen Produkte auf Basis der zuvor beschriebenen Oligomere lassen sich im Allgemeinen bezüglich ihrer rheologischen Eigenschaften bzw. ihrer Konsistenz in einem weiten Bereich einstellen. Je nach Grundkonsistenz des kosmetischen Mittels können die Eigenschaften im Allgemeinen in Abhängigkeit von der Einsatzmenge des Oligomers von einer dünnflüssigen bis zu einer festen Konsistenz variiert werden. Vorteilhafterweise lassen sich somit hautkosmetische Produkte formulieren, die einen hohen Anteil an dünnflüssigen öl- bzw. fetthaltigen Komponenten aufweisen.

Vorteilhafterweise eignen sich die beschriebenen Oligomere zur Formulierung von Gelen. Unter "Gel" versteht man im Allgemeinen eine Formulierung, die eine höhere Viskosität als eine Flüssigkeit aufweist und die selbsttragend ist, d. h. eine ihr verlie-

5 hene Form ohne formstabilisierende Umhüllung behält. Zur Formulierung von Gelen eignen sich im Allgemeinen alle zuvor genannten Ölkomponenten, die bei Umgebungstemperatur flüssig sind. Vorteilhafterweise sind Gele auf Basis der zuvor beschriebenen Oligomere im Allgemeinen transparent. Sie können mit üblichen Zusatzstoffen

10 zu erfindungsgemäßen kosmetischen Mitteln, wie z. B. Lippenpflegemitteln, Desodorantien, Antiperspirantien, Make-ups, etc., formuliert werden. Vorteilhafterweise können die beschriebenen Oligomere auch zur Herstellung nicht-kosmetischer Produkte auf Gelbasis eingesetzt werden. Dazu zählen z. B. Autowachse und -po-

15 lituren, Kerzen, Möbelpolituren, Lederpflegemittel, Metallreiniger, Haushaltsreiniger, etc.

Vorteilhafterweise eignen sich die beschriebenen Oligomere auch zur Herstellung üblicher O/W- und W/O-Formulierungen, wie z. B.

20 Cremes, wobei sie im Allgemeinen sowohl in der Ölphase als auch in der Wasserphase eingesetzt werden können.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Oligomeren und deren Reaktionsprodukten, wie zuvor beschrieben, als

25 Komponente pharmazeutischer und kosmetischer Zubereitungen, bevorzugt in kosmetischen Zubereitungen zur Behandlung der Haut oder der Haare, zur Modifizierung der rheologischen Eigenschaften von Zusammensetzungen auf Basis von Verbindungen geringer Polarität sowie als Zwischenprodukte zur Herstellung wasserlöslicher

30 oder wasserdispergierbarer Polyurethane.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Oligomeren und deren Reaktionsprodukten, wie zuvor beschrieben, als oder in Beschichtungsmittel(n) und als oder in Behandlungsmittel(n) für nichtsaugfähige Oberflächen, bevorzugt Metalle, Kunst-

35 stoffe, Textilsynthesefasern und Glas, und für saugfähige Oberflächen, bevorzugt Holz, Papier, Baumwolle und Leder.

Die genannten Oligomere eignen sich insbesondere als Verdickungsmittel für Flüssigkeiten niederer Polarität, vorzugsweise Öle.

40 Bevorzugt werden Oligomere als Verdicker für Öle eingesetzt, die einen auf das Gesamtgewicht bezogenen Anteil von Urethan- und/oder Harnstoffgruppen von höchstens 5 Gew.-% aufweisen. Diese Komponenten weisen vorzugsweise eine hohe Verträglichkeit mit

45 nicht-siliconhaltigen Ölen auf. Sie sind im Allgemeinen in Siliconölen, nicht-siliconhaltigen Ölen oder Mischungen davon löslich. Vorteilhafterweise sind die dabei erhaltenen Lösungen im

Allgemeinen klar. Vorteilhafterweise lassen sich klare kosmetische Formulieren z. B. leichter anfärben als bereits gefärbte. Die zuvor beschriebenen Oligomere und deren Reaktionsprodukte eignen sich vorzugsweise für die Verwendung in Personal-Care-Produkten, wie beispielsweise kosmetischen Mitteln, z. B. Augen-Make-up, Gesichts-Make-up, Babyöl, Badeöl, Make-up-Entferner, Hautfeuchthaltemitteln, Sonnenschutzmitteln, Lippenpflegemitteln, wasserfreien Handwaschmitteln, kosmetischen Gelen, Salben, Wachsen, medizinischen Salben, Parfums und Suppositorien. Sie eignen sich weiterhin vorteilhafterweise zur Formulierung haarkosmetischer Produkte, wie Haarsprays, Schaumfestiger, Haarmousse, Haargel und Shampoos. Sie eignen sich weiterhin bevorzugt für eine Verwendung in der dekorativen Kosmetik, insbesondere in Mascara und Lidschatten. Ferner können die zuvor beschriebenen Oligomere und deren Reaktionsprodukte vorteilhaft in Haushaltsprodukten, wie Autowachsen und -polituren, Kerzen, Möbelpolituren, Metallreinigungsmitteln und Metallpolituren, Haushaltsreinigern, Farbbentfernern und Trägermaterialien für Insektizide eingesetzt werden. Sie eignen sich weiterhin für die Anwendung in technischen bzw. industriellen Produkten, wie beispielsweise in Kraftstoffen, Fetten, Lötfetten, Rostschutzmitteln und Tintenstrahl-druckerpatronen.

Die zuvor beschriebenen öllöslichen Polymere eignen sich insbesondere zur Formulierung von kosmetischen Mitteln auf Basis von hydrophoben Verbindungen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein kosmetisches Mittel, enthaltend:

- 30 i) wenigstens ein öllösliches Polyurethan, das
 - A) mindestens ein Diisocyanat,
 - 35 B) mindestens eine Verbindung mit wenigstens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, die ausgewählt ist unter
 - 40 B1) aliphatischen und cycloaliphatischen Polyolen, Polyaminen und/oder Aminoalkoholen,
 - B2) Polyetherolen und/oder Diaminopolyethern,
 - B3) Polysiloxanen mit wenigstens zwei aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül,
 - B4) Polyesterpolyolen,
 - 45 und Mischungen davon, und

C) gegebenenfalls mindestens eine Dicarbonsäure und/oder Hydroxycarbonsäure,

eingebaut enthält,

5

ii) wenigstens eine kosmetisch verträgliche hydrophobe Verbindung,

10 iii) gegebenenfalls wenigstens eine von ii) verschiedene kosmetische aktive Substanz und

iv) gegebenenfalls wenigstens einen Zusatzstoff.

15 Bezüglich der als Komponente i) eingesetzten öllöslichen Polyurethane wird auf die vorherigen Ausführungen zu den Polymeren Bezug genommen.

Bevorzugt ist die Komponente A) ausgewählt unter aliphatischen Diisocyanaten, wie Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat etc. Besonders bevorzugt wird Hexamethyldiisocyanat eingesetzt.

25 Vorzugsweise umfasst die Komponente B) wenigstens ein Polyesterpolyol B4). Bevorzugt ist die Komponente B) ausgewählt unter Polyesterpolyolen B4), die wenigstens einen Ester eines zwei- oder mehrwertigen Alkohols mit wenigstens einer cyclischen oder acyclischen Dicarbonsäure, erhalten durch Dimensionierung ungesättigter C₆- bis C₃₀-Carbonsäuren, umfassen.

30 Die hydrophoben Verbindungen der Komponente ii) sind ausgewählt unter im Wesentlichen wasserunlöslichen (hydrophoben) kosmetisch akzeptablen Öl- bzw. Fettkomponenten. Dazu zählen bevorzugt wasserunlösliche Flüssigkeiten. Unter wasserunlöslich wird eine Wasserlöslichkeit von in der Regel höchstens 1 g/l bei 20 °C verstanden. Vorzugsweise sind die hydrophoben Verbindungen der Komponente ii) ausgewählt unter

40 I) Ölen, bevorzugt Mineralölen, vollsynthetischen Ölen, Ölen pflanzlichen und tierischen Ursprungs und etherischen Ölen, Fetten, gesättigten acyclischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen, Estern von Monocarbonsäuren mit ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen, Siliconölen und Mischungen davon,

II) von I) verschiedenen synthetischen Polyethylenwachsen,

45

III) Vaseline,

und Mischungen davon.

Bezüglich der Öl- bzw. Fettkomponente I wird auf das vorher Gesagte Bezug genommen.

- 5 Bevorzugt sind die Verbindungen der Komponente II ausgewählt unter Polyethylenwachsen und -wachsgemischen mit einem Anteil an eingebauten Ethyleneinheiten bzw. einem Polyethylenanteil von mindestens 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Verbindungen der Komponente II. Geeignete Polyethylenwachse sind z. B. 10 homopolymere Polyethylenwachse, mikronisierte Polyethylenwachse, copolymere Polyethylenwachse, oxidierte Polyethylenwachse, Gemische von Polyethylenwachsen mit weiteren Wachsen, wie z. B. Polyetherwachsen, Montansäurewachsen, Montanesterwachsen etc. Die copolymeren Polyethylenwachse weisen als Comonomere vorzugsweise 15 Acrylsäure oder Vinylacetat auf. Geeignete kommerziell erhältliche Polyethylenwachse sind die Luwax®-Marken der BASF Aktiengesellschaft. Besonders bevorzugt werden pulver- und granulatförmige homopolymere Polyethylenwachse (z. B. Luwax®A- und AH-Marken), 20 copolymere granulatförmige Polyethylenwachse (Luwax®EAS- und EVA-Marken) und Mischungen davon eingesetzt.

- Als Komponenten III) eignet sich natürliche, synthetische und Gatsch-Vaseline. Dazu zählen auch Produkte mit der CTFA-Bezeichnung "Petrolatum" sowie die überwiegend in den USA als 25 "petroleumjelly" bezeichneten Produkte. Vorzugsweise wird Vaseline eingesetzt, die zur Bildung einer möglichst gleichmäßig kohärenten und beständigen Schicht befähigt ist. Dazu zählen vorzugsweise Typen mit einem niedrigen Feststoff und/oder hoher Viskosität. Vorzugsweise werden die im DAB 10 gelisteten Typen eingesetzt. 30

Bevorzugt sind kosmetische Mittel, wobei die hydrophobe Verbindung wenigstens eine Komponente II) und/oder III) umfasst.

- 35 Geeignete kosmetische aktive Substanzen iii) sind die zuvor genannten. Dazu zählen vorzugsweise Vitamine, Farbstoffe, Pigmente, UV-Absorber, Pflegekomponenten, Pflanzenextrakte, natürliche Öle, wie Olivenöl, Palmöl, Mandelöl oder Mischungen davon, etc.

- 40 Geeignete Zusatzstoffe iv) sind die zuvor genannten. Dazu zählen insbesondere Emulgatoren, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Wachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydro- 45 trope, Solubilisatoren, UV-Absorber, Farb- und Duftstoffe, Bakterizide, Parfüme, Avivagemittel, etc.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der öllöslichen Polyurethane, wie zuvor definiert, als oder in kosmetischen Öl-, Pomaden-, Salben- und Wachsgrundlagen sowie zur Formulierung von O/W- und W/O-Emulsionen als Komponente pharmazeutischer und kosmetischer Zubereitungen, bevorzugt in kosmetischen Zubereitungen zur Behandlung der Haut oder der Haare, zur Modifizierung der rheologischen Eigenschaften von Zusammensetzungen auf Basis von Verbindungen geringer Polarität, als oder in Beschichtungsmittel(n) und als oder in Behandlungsmittel(n) für nichtsaugfähige Oberflächen, bevorzugt Metalle, Kunststoffe, Textilsynthesefasern und Glas, und für saugfähige Oberflächen, bevorzugt Holz, Papier, Baumwolle und Leder, sowie als Verdickungsmittel für Flüssigkeiten niedriger Polarität.
- 15 Die zuvor beschriebenen Oligomere weisen, im Gegensatz zu den beschriebenen Polymeren, immer zwingend wenigstens zwei funktionelle Gruppen, die ausgewählt sind unter Hydroxyl-, primären und sekundären Aminogruppen, auf. Sie eignen sich in vorteilhafter Weise zum Aufbau segmentierter Polyurethane, die diese Oligomere
- 20 in eingebauter Form als Wiederholungseinheit aufweisen.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind somit segmentierte Polyurethane, die mindestens ein Oligomer, wie zuvor beschrieben, wenigstens einen niedermolekularen Kettenverlängerer, wenigstens
- 25 eine Verbindung mit mindestens einer ionogenen und/oder ionischen (hydrophilen bzw. dispergieraktiven) Gruppe und wenigstens ein Diisocyanat eingebaut enthalten.

- Die Polyurethane auf Basis der zuvor beschriebenen Oligomere sind
- 30 wasserlöslich oder wasserdispergierbar.

- Die zuvor beschriebenen Oligomere eignen sich insbesondere als Komponente zur Herstellung wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Polyurethane. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind
- 35 wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyurethane aus:

- a) mindestens einem Oligomer, wie zuvor beschrieben,
- b) mindestens einer Verbindung mit einem Molekulargewicht im Bereich von 56 bis 600, die zwei aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
- c) mindestens einer Verbindung, die zwei aktive Wasserstoffatome und mindestens eine ionogene und/oder ionische Gruppe pro Molekül aufweist,
- d) gegebenenfalls mindestens einem Polymerisat mit mindestens
- 45 zwei aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül,
- e) mindestens einem Diisocyanat.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane enthalten wenigstens eines der zuvor beschriebenen Oligomere als Komponente a) in eingebauter (einpolymerisierter) Form.

5 Bei der Komponente b) handelt es sich bevorzugt um Diole, Diamine, Aminoalkohole, und Mischungen davon. Das Molekulargewicht dieser Verbindungen liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 56 bis 500. Gewünschtenfalls können bis zu 3 Mol-% der genannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein.

10

Bevorzugt werden als Komponente b) Diole eingesetzt. Brauchbare Diole sind z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol, Cyclohexandimethylol, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexaethylenglykol und Mischungen davon. Bevorzugt werden

15 Neopentylglykol, Glycerinmonostearat und/oder Cyclohexandimethylol eingesetzt.

Geeignete Aminoalkohole b) sind z. B. 2-Aminoethanol, 2-(N-Methylamino)ethanol, 3-Aminopropanol, 4-Aminobutanol, 1-Ethylamino-
20 butan-2-ol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 4-Methyl-4-aminopent-
tan-2-ol etc.

Geeignete Diamine b) sind z. B. Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan und 1,6-Diaminohexan.

25

Geeignete Diamine b) sind auch Diamine der Formel

$R^a-NH-(CH_2)_{2-3}-NH_2$, wobei R^a für C_8 - bis C_{22} -Alkyl oder C_8 - bis C_{22} -Alkenyl steht, wobei der Alkenylrest 1,2 oder 3 nicht benachbarte Doppelbindungen aufweisen kann. Das Molekulargewicht dieser

30 Diamine b) liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 160 bis 400.

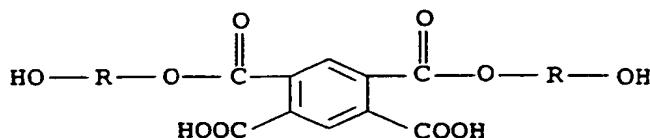
Weiterhin geeignete Diamine b), die üblicherweise als Kettenverlängerer eingesetzt werden, sind z. B. Hexamethylendiamin, Piperazin, 1,2-Diaminocyclohexan, 1,3-Diaminocyclohexan, 1,4-Diaminocyclohexan, Neopentandiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan etc.

Geeignete Verbindungen c) weisen zwei aktive Wasserstoffatome und mindestens eine ionogene und/oder ionische Gruppe pro Molekül
40 auf, wobei es sich um anionogene, anionische, kationogene oder kationische Gruppen handelt.

Bevorzugte Verbindungen c) mit zwei aktiven Wasserstoffatomen und mindestens einer anionogenen und/oder anionischen Gruppe pro Molekül
45 sind z. B. Verbindungen mit Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen. Als Komponente c) sind 2,2-Hydroxymethyl-alkylcarbonsäuren, wie Dimethylolpropansäure, und Mischungen, die 2,2-Hydroxy-

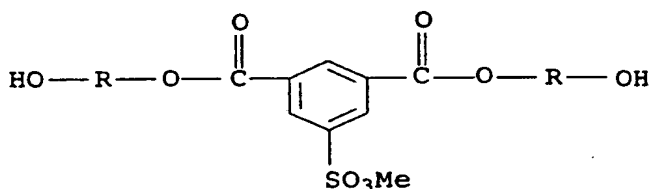
methy1-alkylcarbonsäuren, wie Dimethylolpropansäure, enthalten, besonders bevorzugt.

Geeignete Diamine und/oder Diole c) mit anionogenen oder anionischen Gruppen sind Verbindungen der Formel



10

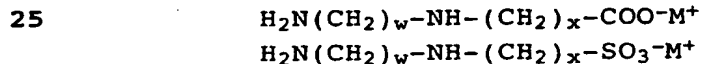
und/oder



15

20 worin R jeweils für eine C₂-C₁₈-Alkylengruppe steht und Me für Na oder K steht.

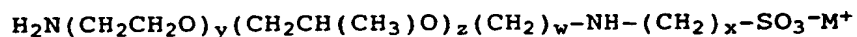
Als Komponente c) brauchbar sind auch Verbindungen der Formel



25

worin w und x unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 8, insbesondere 1 bis 6, stehen und M für Li, Na oder K

30 steht, und Verbindungen der Formel

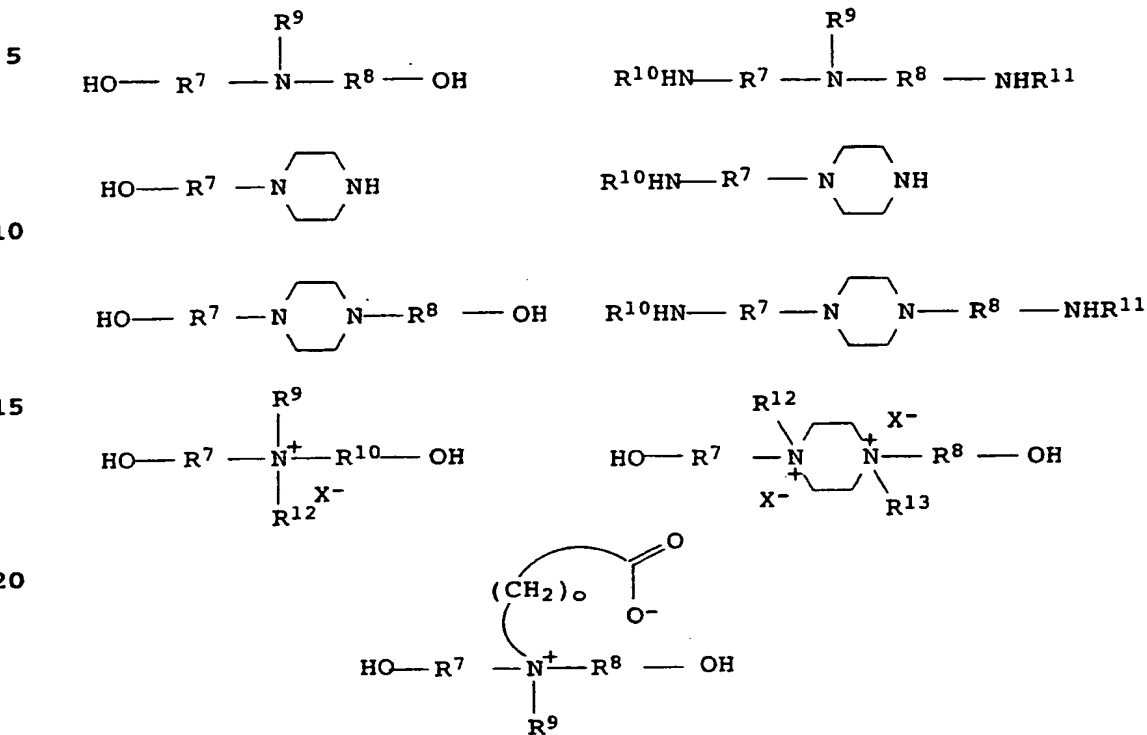


worin w und x die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen, y und z
35 unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 50 stehen, wobei wenigstens eine der beiden Variablen y oder z > 0 ist. Die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten ist dabei beliebig. Die zuletzt genannten Verbindungen weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 400 bis 3 000 auf.

40 Eine geeignete Verbindung dieses Typs ist z. B. Poly ESP 520 der Fa. Raschig.

Die Polyurethane können auch Verbindungen c) eingebaut enthalten, die zwei aktive Wasserstoffatome und mindestens eine kationogene
45 und/oder kationische Gruppe, bevorzugt mindestens eine stickstoffhaltige Gruppe, pro Molekül aufweisen. Bevorzugt handelt es

sich bei der stickstoffhaltigen Gruppe um eine tertiäre Amino-
gruppe oder eine quaternäre Ammoniumgruppe. Bevorzugt sind z. B.
Verbindungen der allgemeinen Formeln



worin

- R^7 und R^8 , die gleich oder verschieden sein können, für C_2 - C_8 -Alkylen stehen,
- R^9 , R^{12} und R^{13} , die gleich oder verschieden sein können, für C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl stehen,
- R^{10} und R^{11} , die gleich oder verschieden sein können, für H oder C_1 - C_6 -Alkyl stehen,
- o für 1, 2 oder 3 steht,
- X^\ominus für Chlorid, Bromid, Jodid, C_1 - C_6 -Alkylsulfat oder $\text{SO}_4^{2-}/2$ steht.

Besonders bevorzugt sind N-(C_1 - bis C_6 -alkyl)diethanolamine, wie
40 Methyldiethanolamin, und N-Alkyldialkylentriamine, wie N-Methyl-
dipropylentriamin. Diese werden vorzugsweise in Kombination mit
Dimethylolpropansäure als Komponente c) eingesetzt.

Als Komponente c) eignen sich auch Gemische, die zwei oder meh-
45 rere der zuvor genannten Verbindungen mit anionischen und/oder
anionogenen Gruppen, zwei oder mehrere der zuvor genannten Ver-
bindungen mit kationischen und/oder kationogenen Gruppen oder Ge-

5 mische, die mindestens eine der zuvor genannten Verbindungen mit anionischen oder anionogenen Gruppen und mindestens eine der zuvor genannten Verbindungen mit kationischen oder kationogenen Gruppen enthalten. Bevorzugt werden z. B. Gemische eingesetzt, die Dimethylolpropansäure und N-Methyldiethanolamin enthalten. Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Polyurethane überwiegend oder ausschließlich anionogene und/oder anionische Gruppen als ionogene und/oder ionische Gruppen. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die Polyurethane 10 überwiegend oder ausschließlich kationogene und/oder kationische Gruppen als ionogene und/oder ionische Gruppen. Bevorzugt enthalten die Polyurethane somit eine Komponente c) eingebaut, die überwiegend, bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-%, insbesondere zu mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponente c), entweder anionogene (anionische) Verbindungen oder kationogene (kationische) Verbindungen umfasst.

Bei der Komponente d) handelt es sich bevorzugt um ein Polymerisat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von 20 etwa 300 bis 5000, bevorzugt etwa 400 bis 4000, insbesondere 500 bis 3000. Brauchbare Polymerisate d) sind z. B. Polyesterdiole, Polyetherole, Polysiloxane und Mischungen davon. Polyetherole sind vorzugsweise Polyalkylenglykole, z. B. Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane etc., Copolymerisate 25 aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, die die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten. Geeignet sind auch α,ω -Diaminopolyether, die durch Aminierung von Polyalkylenoxiden mit Ammoniak herstellbar 30 sind. Vorzugsweise werden als Komponente d) Polyesterdiole und Mischungen, die diese enthalten, eingesetzt.

Geeignete Polytetrahydrofurane d) können durch kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart von sauren Katalysatoren, wie z. B. Schwefelsäure oder Fluoroschwefelsäure, hergestellt werden. Derartige Herstellungsverfahren sind dem Fachmann bekannt. 35

Bevorzugte Polyesterdiole d) weisen ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 400 bis 5000, bevorzugt 500 bis 3000, insbesondere 600 bis 2000, auf. 40

Als Polyesterdiole kommen alle diejenigen in Betracht, die üblicherweise zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden, 45 insbesondere solche auf Basis aromatischer Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Na- oder K-Sulfoisophthalsäure etc., aliphatischer Dicarbonsäuren, wie Adipin-

30

säure oder Bernsteinsäure etc., und cycloaliphatischer Dicarbonsäuren, wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandicarbonsäure. Als Diole kommen insbesondere aliphatische Diole in Betracht, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 5 Diethylenglykol, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, 1,4-Dimethylolcyclohexan.

Bevorzugt sind Polyesterdiole auf Basis von aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen, insbesondere 10 solche, bei denen die aromatische Dicarbonsäure 10 bis 95 Mol-%, insbesondere 40 bis 90 Mol-% des gesamten Dicarbonsäureanteils (Rest aliphatische Dicarbonsäuren) ausmacht.

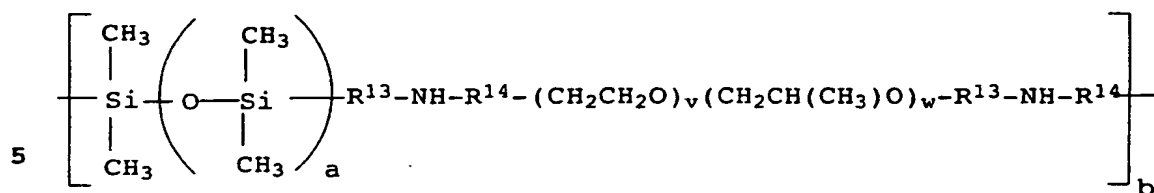
Besonders bevorzugte Polyesterdiole sind die Umsetzungsprodukte 15 aus Phthalsäure/Diethylenglykol, Isophthalsäure/1,4-Butandiol, Isophthalsäure/Adipinsäure/1,6-Hexandiol, 5-NaSO₃-Isophthalsäure/Phthalsäure/Adipinsäure/1,6-Hexandiol, Adipinsäure/Ethylenglykol, Isophthalsäure/Adipinsäure/Neopentylglykol, Isophthalsäure/Adipinsäure/Neopentylglykol/Diethylenglykol/Dimethylolcyclohexan und 20 5-NaSO₃-Isophthalsäure/Isophthalsäure/Adipinsäure/Neopentylglykol/Diethylenglykol/Dimethylolcyclohexan, Isophthalsäure/Adipinsäure, Neopentylglykol/Dimethylolcyclohexan.

Bevorzugt als Komponente d) sind weiterhin die zuvor bereits als 25 Komponente B4) genannten Polyesterdiole auf Basis von linearen oder verzweigten, C₈- bis C₃₀-Di- oder Polycarbonsäuren und C₈- bis C₃₀-Hydroxycarbonsäuren. Bevorzugte Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren sind z. B. Acelainsäure, Dodecandisäure, Korksäure, Pimelinsäure, Sebacinsäure, Tetradecandisäure, Citronensäure, Ricinolsäure, Hydroxystearinsäure und Gemische davon. Als Diolkomponente zur Herstellung dieser Polyesterdiole werden vorzugsweise 30 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Diethylenglykol, Glycerinmonostearat und Gemische davon eingesetzt.

35 Bevorzugt als Komponente d) sind weiterhin die zuvor genannten Polysiloxane B3). Vorzugsweise enthält nur eine der Komponenten a) oder d) ein Polysiloxan.

40 Weiterhin bevorzugt handelt es sich bei der Komponente d) um ein Diaminopolyethersiloxan der Formel IV, das ausgewählt ist unter

- Polysiloxanen mit Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel IV.I

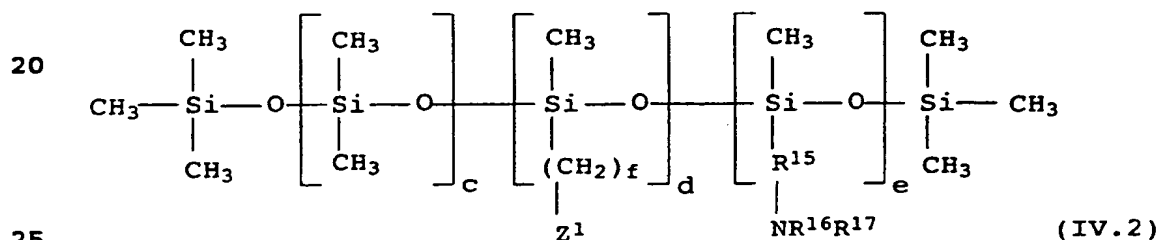


worin

(IV.1)

- a für eine ganze Zahl von 0 bis 100 steht,
 10 b für eine ganze Zahl von 1 bis 8 steht,
 R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander für C₁- bis C₈-Alkylen stehen,
 die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist und
 v und w unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0
 15 bis 200 stehen, wobei die Summe aus v und w > 0 ist,

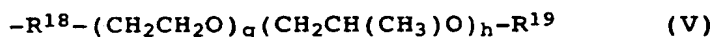
- Polysiloxanen der allgemeinen Formel IV.2



25

worin

- R¹⁵ für einen C₁- bis C₈-Alkylenrest steht,
 R¹⁶ und R¹⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis
 30 C₈-Alkyl oder C₅- bis C₈-Cycloalkyl stehen,
 die Reihenfolge der Siloxaneinheiten beliebig ist, c, d und e
 unabhängig voneinander für 0 bis 100 stehen, wobei die
 Summe aus c, d und e mindestens 3 ist,
 f für eine ganze Zahl von 2 bis 8 steht,
 35 Z¹ für einen Rest der Formel V



steht, worin

- 40 die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist und
 g und h unabhängig voneinander für eine ganze Zahl
 von 0 bis 200 stehen, wobei die Summe aus g und h > 0
 ist,
 R¹⁸ für einen C₁- bis C₈-Alkylenrest steht und
 45 R¹⁹ für Wasserstoff oder einen C₁- bis C₈-Alkylrest
 steht,

und Mischungen davon.

Bevorzugt stehen in der Formel IV.1 R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für einen C_2 - bis C_4 -Alkylenrest. Insbesondere stehen
5 R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für einen C_2 - bis C_3 -Alkylenrest.

Vorzugsweise liegt das Molekulargewicht der Verbindung der Formel IV.1 in einem Bereich von etwa 300 bis 100000 liegt.

10

Vorzugsweise steht in der Formel IV.1 a für eine ganze Zahl von 1 bis 20, wie z. B. 2 bis 10.

Bevorzugt liegt die Gesamtzahl der Alkylenoxideinheiten der Verbindung der Formel IV.1, d. h. die Summe aus v und w, in einem
15 Bereich von etwa 3 bis 200, bevorzugt 5 bis 180.

Bevorzugt sind die Endgruppen der Polysiloxane mit Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel IV.1 ausgewählt unter $(CH_3)_3SiO$,
20 H, C_1 - bis C_8 -Alkyl und Mischungen davon.

Geeignete alkoxylierte Siloxanamine der Formel IV.1 sind z. B. in der WO-A-97/32917 beschrieben, auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Kommerziell erhältliche Verbindungen sind
25 z. B. die Silsoft®-Marken der Fa. Witco, z. B. Silsoft® A-843.

Bevorzugt steht in der Formel IV.2 der Rest R^{15} für einen C_2 - bis C_4 -Alkylenrest.

30 Bevorzugt stehen in der Formel IV.2 R^{16} und R^{17} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl.

Vorzugsweise wird die Summe aus c, d und e so gewählt, dass das Molekulargewicht der Verbindung der Formel IV.2 in einem Bereich
35 von etwa 300 bis 100000, bevorzugt 500 bis 50000, liegt.

Bevorzugt liegt die Gesamtzahl der Alkylenoxideinheiten des Restes der Formel V, d. h. die Summe aus g und h, in einem Bereich von etwa 3 bis 200, bevorzugt 5 bis 80.

40

Bevorzugt steht in der Formel V der Rest R^{18} für C_2 - bis C_4 -Alkyl.

Bevorzugt steht in der Formel V der Rest R^{19} für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl.

45

Eine geeignete Verbindung der Formel IV.2 ist z. B. Silsoft® A-858 der Fa. Witco.

- Bei der Komponente e) handelt es sich um übliche aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Diisocyanate, wie Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Methyldiphenyldiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat und deren Isomerengemische, o-, m- und p-Xylylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat und Mischungen davon, insbesondere Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat und/oder Dicyclohexylmethandiisocyanat. Gewünschtenfalls können bis zu 3 Mol-% der genannten Verbindungen durch Triisocyanate ersetzt sein.
- 15 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane erfolgt durch Umsetzung wenigstens eines Oligomers a) und der Verbindungen der Komponenten b) und c) sowie gegebenenfalls d) mit der Diisocyanatkomponente e). Dabei liegt das Verhältnis von NCO-Äquivalent der Komponente e) zu Äquivalent aktives Wasserstoffatom der Komponenten a) bis d) im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 0,6:1 bis 1,4:1, bevorzugt 0,8:1 bis 1,2:1, insbesondere 0,9:1 bis 1,1:1. Die Reaktion kann vorzugsweise ohne Lösungsmittel oder in einem geeigneten inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch erfolgen. Geeignete Lösungsmittel sind aprotisch polare Lösungsmittel, z. B. Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid und bevorzugt Ketone, wie Aceton und Methylethylketon. Vorzugsweise erfolgt die Reaktion unter einer Inertgasatmosphäre, wie z. B. unter Stickstoff. Des Weiteren erfolgt die Reaktion vorzugsweise bei Umgebungsdruck oder unter erhöhtem Druck. Enthalten die Komponenten a) bis d) Hydroxylgruppenhaltige Verbindungen, so liegt die Reaktionstemperatur bevorzugt in einem Bereich von etwa 50 bis 150 °C. Die Reaktion erfolgt dann vorzugsweise in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, welches keine aktiven Wasserstoffatome aufweist. Bevorzugt werden Ketone, wie Aceton, Methylethylketon und Gemische davon eingesetzt. Werden als Komponenten a) bis d) ausschließlich oder überwiegend Verbindungen eingesetzt, die als gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweisen, so liegt die Reaktionstemperatur bevorzugt in einem Bereich von etwa 5 bis 80 °C, besonders bevorzugt 5 bis 40 °C. Die Reaktion kann dann gewünschtenfalls in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch erfolgen, welches aktive Wasserstoffatome aufweisen kann. Neben den zuvor genannten werden dann bevorzugt Alkohole, wie Methanol und Ethanol, Gemische aus Alkoholen und Wasser sowie Gemische aus Alkoholen und den zuvor genannten Ketonen eingesetzt. Weisen die resultierenden Polyurethane noch freie Isocyanatgruppen auf, so werden diese abschließend durch Zusatz

von Aminen, vorzugsweise Aminoalkoholen, inaktiviert. Geeignete Aminoalkohole sind die zuvor beschriebenen, bevorzugt 2-Amino-2-methyl-1-propanol.

5 Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane eingesetzten Oligomere a) können nach einer geeigneten Ausführungsform, wie zuvor beschrieben, separat hergestellt und vor ihrem Einsatz bei der Polyurethanherstellung nach üblichen Verfahren isoliert und/oder gereinigt werden.

10

Nach einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Herstellung der Oligomere a) und die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane ohne Isolierung eines Zwischenprodukts. Vorzugsweise erfolgen beide Umsetzungen nacheinander in dem selben Reaktionsge-

15 fäß.

Vorzugsweise enthalten die Polyurethane

- 20 - 0,3 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 40 Gew.-%, wenigstens eines Oligomers a),
- 0,5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, wenigstens einer Komponente b),
- 25 - 0,5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 45 Gew.-%, wenigstens einer Komponente c),
- 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 15 Gew.-%, wenigstens einer Komponente d),
- 30 - 25 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 35 bis 53 Gew.-%, wenigstens einer Komponente e)

einpolymerisiert.

35

Die Säuregruppen enthaltenden Polyurethane können mit einer Base teilweise oder vollständig neutralisiert werden. Die Amingruppen enthaltenden Polyurethane können teilweise oder vollständig protoniert oder quaternisiert werden.

40

In aller Regel weisen die erhaltenen Salze der Polyurethane eine bessere Wasserlöslichkeit oder Dispergierbarkeit in Wasser auf als die nicht neutralisierten Polyurethane. Als Base für die Neutralisation der Polyurethane können Alkalimetallbasen wie Natronlauge, Kalilauge, Soda, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat und Erdalkalimetallbasen wie Calciumhydroxyd, Calciumoxid, Magnesiumhydroxyd oder Magnesiumcarbonat

45

- sowie Ammoniak und Amine verwendet werden. Geeignete Amine sind z. B. C₁-C₆-Alkylamine, bevorzugt n-Propylamin und n-Butylamin, Dialkylamine, bevorzugt Diethylpropylamin und Dipropylmethylamin, Trialkylamine, bevorzugt Triethylamin und Triisopropylamin,
- 5 C₁-C₆-Alkyldiethanolamine, bevorzugt Methyl- oder Ethyldiethanolamin und Di-C₁-C₆-Alkylethanolamine sowie Glucamin und Methylglucamin. Besonders für den Einsatz in Haarbehandlungsmitteln haben sich zur Neutralisation der Säuregruppen enthaltenden Polyurethane 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Diethylaminopropylamin und
- 10 Triisopropanolamin bewährt. Die Neutralisation der Säuregruppen enthaltenden Polyurethane kann auch mit Hilfe von Mischungen mehrerer Basen vorgenommen werden, z. B. Mischungen aus Natronlauge und Triisopropanolamin. Die Neutralisation kann je nach Anwendungszweck partiell z. B. zu 20 bis 40 % oder vollständig, d. h.
- 15 zu 100 % erfolgen.

- Die Amingruppen bzw. protonierte oder quaternisierte Amingruppen enthaltenden Polyurethane sind aufgrund ihrer kationischen Gruppen im Allgemeinen leicht in Wasser oder Wasser/Alkohol-Gemischen
- 20 löslich oder zumindest ohne Zuhilfenahme von Emulgatoren dispergierbar. Geladene kationische Gruppen lassen sich aus den vorliegenden tertiären Aminstickstoffen entweder durch Protonierung, z. B. mit Carbonsäuren, wie Milchsäure, oder Mineralsäuren, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salzsäure, oder durch Quaterni-
- 25 sierung, z. B. mit Alkylierungsmitteln, wie C₁- bis C₄-Alkylhalogeniden oder -sulfaten, erzeugen. Beispiele solcher Alkylierungsmittel sind Ethylchlorid, Ethylbromid, Methylchlorid, Methylbromid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat.
- 30 Polyurethane, die sowohl kationogene als auch anionogene Gruppen aufweisen, können nacheinander einer Neutralisation mit wenigstens einer Säure, einer Neutralisation mit wenigstens einer Base und gewünschtenfalls zusätzlich einer Quaternisierung unterzogen werden. Die Reihenfolge der Neutralisationsschritte ist dabei im
- 35 Allgemeinen beliebig.

- Wird bei der Herstellung der polymeren Salze ein wassermischbares organisches Lösungsmittel eingesetzt, so kann dieses im Anschluss durch übliche, dem Fachmann bekannte Verfahren, z. B. durch De-
- 40 stillation bei vermindertem Druck, entfernt werden. Vor dem Abtrennen des Lösungsmittels kann dem polymeren Salz zusätzlich Wasser zugegeben werden. Nach Ersatz des Lösungsmittels durch Wasser erhält man eine Lösung oder Dispersion des polymeren Salzes, aus der, falls gewünscht, das polymere Salz in üblicher
- 45 Weise gewonnen werden kann, z. B. durch Sprühtrocknung.

Der pH-Wert der wässrigen Lösungen oder Dispersionen kann durch Zugabe einer Säure oder Base eingestellt werden. Geeignete Säuren und Basen sind die zuvor als zusätzliche Neutralisierungsmittel genannten. Vorzugsweise liegt der pH-Wert für anionische Polyurethane im alkalischen Bereich, insbesondere $> 7,5$. Vorzugsweise liegt der pH-Wert für kationische Polyurethane im sauren Bereich, insbesondere bei 5,5 bis 6,5.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane sind wasserlöslich oder wasserdispersierbar. Sie bilden im Allgemeinen klare und klebfreie Filme und lassen sich mit Wasser sehr gut auswaschen. Vorteilhafterweise werden mit den erfindungsgemäßen Polyurethane auch Filme mit einer sehr guten Elastizität erhalten. Diese ist im Allgemeinen höher als die Elastizität, die üblicherweise bei aus dem Stand der Technik bekannten Polyurethanen erhalten wird. Haarbehandlungsmittel auf Basis dieser Polymere verleihen dem Haar eine sehr gute Geschmeidigkeit.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane bzw. Polyharnstoffe sind im Allgemeinen ohne Zuhilfenahme von Emulgatoren in Alkoholen, Alkohol/Wasser-Gemischen und/oder in Wasser löslich bzw. dispergierbar. Bevorzugte Alkohole zur Herstellung von Formulierungen der erfindungsgemäßen Polyurethane sind insbesondere C_1 - bis C_4 -Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und Mischungen davon.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane sind als Hilfsmittel in der Kosmetik, bevorzugt als oder in Beschichtungsmittel(n) für keratinhaltige und keratinanaloge Oberflächen, wie Haar, Haut und Nägel, brauchbar. Sie eignen sich insbesondere für die Haarkosmetik, vorzugsweise als Festigerpolymer in Haarsprays, Schaumfestigern, Haarmousse, Haargel und Shampoos. Sie eignen sich weiterhin bevorzugt für eine Verwendung in der dekorativen Kosmetik, insbesondere in Mascara, Make-up und Lidschatten. Sie können weiterhin vorteilhaft als polymerer Emulgator oder Coemulgator zur Formulierung von kosmetischen oder pharmazeutischen Präparaten für die Haut eingesetzt werden. Aufgrund ihrer hydrophilen wie hydrophoben Eigenschaften eignen sie sich sowohl für öl- und fetthaltige Zubereitungen, wie auch für O/W- und W/O-Emulsionen. Die erfindungsgemäßen Polyurethane sind weiterhin als Hilfsmittel in der Pharmazie, bevorzugt als oder in Beschichtungsmittel(n) oder Bindemittel(n) für feste Arzneiformen brauchbar. Die zuvor genannten Polyurethane können auch in Cremes und als Tablettenüberzugmittel und Tablettenbindemittel verwendet werden. Sie eignen sich auch als Bindemittel und Klebemittel für kosmetische Produkte. Die erfindungsgemäßen Polyurethane eignen sich weiterhin vorzugsweise

für die Verwendung als oder in Beschichtungsmittel(n) für die Textil-, Papier-, Druck-, Leder- und Klebstoffindustrie.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein kosmetisches oder pharmazeutisches Mittel, das wenigstens ein erfindungsgemäßes Polyurethan enthält. Im Allgemeinen enthält das Mittel die Polyurethane in einer Menge im Bereich von etwa 0,2 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

10

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel eignen sich insbesondere als Beschichtungsmittel für keratinhaltige und keratinanaloge Oberflächen (Haar, Haut und Nägel). Die in ihnen eingesetzten Verbindungen sind wasserlöslich oder wasserdispergierbar.

15 Sind die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Verbindungen wasserdispergierbar, können sie in Form von wässrigen Mikrodispersionen mit Teilchendurchmessern von üblicherweise 1 bis 350 nm, bevorzugt 1 bis 250 nm, zur Anwendung gebracht werden. Die Feststoffgehalte der Präparate liegen dabei üblicherweise in
20 einem Bereich von etwa 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 12 Gew.-%. Diese Mikrodispersionen benötigen in der Regel keine Emulgatoren oder Tenside zu ihrer Stabilisierung.

Bevorzugt können die erfindungsgemäßen Mittel in Form eines Haarbehandlungsmittels, wie Schaumfestiger, Haarmousse, Haargel, Shampoo und insbesondere in Form eines Haarsprays vorliegen. Zur Anwendung als Haarfestiger sind dabei Mittel bevorzugt, die Polyurethane enthalten, die wenigstens eine Glasübergangstemperatur $T_g \geq 10^\circ\text{C}$, bevorzugt $\geq 20^\circ\text{C}$, aufweisen. Der K-Wert dieser Polymere (gemessen nach E. Fikentscher, Cellulose-Chemie 13 (1932), S. 58-64) an einer 1 gew.-%igen Lösung in N-Methylpyrrolidon, liegt vorzugsweise in einem Bereich von 23 bis 90, insbesondere 25 bis 60. Weisen die erfindungsgemäßen Polyurethane Siloxangruppen auf, so beträgt der Siloxangehalt dieser Polymere im Allgemeinen 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingebauten Komponenten.

Vorzugsweise handelt es sich um Haarbehandlungsmittel. Diese liegen üblicherweise in Form einer wässrigen Dispersion oder in Form
40 einer alkoholischen oder wässrig-alkoholischen Lösung vor. Beispiele geeigneter Alkohole sind Ethanol, Propanol, Isopropanol etc.

Weiter können die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel im Allgemeinen übliche kosmetische Hilfsstoffe enthalten, beispielsweise Weichmacher, wie Glycerin und Glykol; Emollienzen; Parfüms; Tenside; UV-Absorber; Farbstoffe; antistatische Mittel;

Mittel zur Verbesserung der Kämmbbarkeit; Konservierungsmittel; und Entschäumer.

Wenn die erfindungsgemäßen Mittel als Haarspray formuliert sind, 5 enthalten sie eine ausreichende Menge eines Treibmittels, beispielsweise einen niedrigsiedenden Kohlenwasserstoff oder Ether, wie Propan, Butan, Isobutan oder Dimethylether. Als Treibmittel sind auch komprimierte Gase brauchbar, wie Stickstoff, Luft oder Kohlendioxid. Die Menge an Treibmittel kann dabei gering gehalten 10 werden, um den VOC-Gehalt nicht unnötig zu erhöhen. Sie beträgt dann im Allgemeinen nicht mehr als 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels. Gewünschtenfalls sind aber auch höhere VOC-Gehalte von 85 Gew.-% und darüber möglich.

15 Die zuvor beschriebenen Polyurethane können auch in Kombination mit anderen Haarpolymeren in den Mitteln zur Anwendung kommen. Solche Polymere sind insbesondere:

- 20 - nicht-ionische, wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Polymere oder Oligomere, wie Polyvinylcaprolactam, z. B. Luviskol Plus (BASF), oder Polyvinylpyrrolidon und deren Copolymere, insbesondere mit Vinylestern, wie Vinylacetat, z. B. Luviskol VA 37 (BASF); Polyamide, z. B. auf Basis von Itaconsäure und aliphatischen Diaminen, wie sie z. B. in der 25 DE-A-43 33 238 beschrieben sind; Polyvinylalkohole und Derivate davon; Polymere auf Cellulosebasis;
- 30 - amphotere oder zwitterionische Polymere, wie die unter den Bezeichnungen Amphomer® (National Starch) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere sowie zwitterionische Polymere, wie sie beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 und DE 37 08 451 offenbart sind. Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylsäure- bzw. -Methacrylsäure-Copolymerisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze sind bevorzugte 35 zwitterionische Polymere. Weiterhin geeignete zwitterionische Polymere sind Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette® (AMERCHOL) im Handel 40 erhältlich sind, und Copolymere aus Hydroxyethylmethacrylat, Methylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat und Acrylsäure (Jordapon®);
- 45 - anionische Polymere, wie Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn® (NATIONAL STARCH), Luviset® (BASF) und Gafset® (GAF) im Handel sind, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich

- beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex® (BASF). Ein bevorzugtes Polymer ist das unter der Bezeichnung Luviflex® VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymer. Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymer, die beispielsweise unter der Bezeichnung Ultrahold® strong (BASF) vertrieben werden, sowie Luvimer® (BASF, Terpolymer aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat und Methacrylsäure), Natriumsulfonat-haltige Polyamide oder Natriumsulfonat-haltige Polyester, oder
- 10 - kationische (quaternisierte) Polymere, z. B. kationische Polyacrylatcopolymere auf Basis von N-Vinyllactamen und deren Derivaten (N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam etc.) sowie übliche kationische Haarconditionerpolymere, z. B. Luviquat® (Copolymer aus Vinylpyrrolidon und Vinylimidazoliummethochlorid), Luviquat® Hold (Copolymerisat aus quaternisiertem N-Vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam), Merquat® (Polymer auf Basis von Dimethyldiallylammoniumchlorid), Gafquat® (quaternäre Polymere, die durch Reaktion von Polyvinylpyrrolidon mit quaternären Ammoniumverbindungen entstehen), Polymer JR (Hydroxyethylcellulose mit kationischen Gruppen), Polyquaternium-Typen (CTFA-Bezeichnungen) etc., Chitosan und Chitosanderivate;
- 25 - nichtionische, siloxanhaltige, wasserlösliche oder -dispergierbare Polymere, z. B. Polyethersiloxane, wie Tegopren® (Fa. Goldschmidt) oder Belsil® (Fa. Wacker).

Die erfindungsgemäßen Polymere können als Mischung mit einem amidgruppenhaltigen Haarpolymer eingesetzt. Dazu zählen z. B. die in der DE-A-42 25 045 beschriebenen Polyurethane, die zuvor beschriebenen Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymer und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymer (z. B. Ultrahold®strong der BASF AG), die zuvor beschriebenen amidgruppenhaltigen amphoteren Polymere (z. B. Amphomer®) und insbesondere Copolymerisate, die einen Anteil an amidgruppenhaltigen Monomeren, wie N-Vinyllactamen, von mindestens 30 Gew.-% aufweisen (z. B. Luviskol®plus und Luviskol®VA37 der BASF AG).

- 40 Die anderen Haarpolymere sind vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels enthalten.

Ein bevorzugtes Haarbehandlungsmittel enthält:

40

- a) 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, mindestens eines in Wasser löslichen oder dispergierbaren, erfindungsgemäßen Polyurethans,
- 5 b) 50 bis 99,5 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 99 Gew.-%, eines Lösungsmittels, ausgewählt unter Wasser und wassermischbares Lösungsmitteln, bevorzugt C₂- bis C₅-Alkoholen, insbesondere Ethanol, und Mischungen davon,
- 10 c) 0 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-%, eines Treibmittels, vorzugsweise ausgewählt unter Dimethylether und Alkanen, wie z. B. Propan/Butan-Gemischen,
- 15 d) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, mindestens eines von a) verschiedenen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Haarpolymers,
- e) 0 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 2 Gew.-%, mindestens einer wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Siliconver-
20 bindung,
- f) 0 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,0001 bis 0,5 Gew.-%, wenigstens einer Verbindung, die ausgewählt ist unter Estern und Amiden von gesättigten und einfach oder mehrfach ungesättigten C₅-
25 bis C₃₀-Carbonsäuren, gesättigten und einfach oder mehrfach ungesättigten C₈- bis C₃₀-Alkoholen und Mischungen davon.

sowie übliche Zusatzstoffe.

- 30 Das erfindungsgemäße Mittel kann als Komponente d) mindestens ein anderes, in Wasser lösliches oder dispergierbares Haarpolymer enthalten. Der Anteil dieser Komponente beträgt dann im Allgemeinen etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels. Bevorzugt können dabei wasserlösliche oder wasserdisper-
35 gierbare Polyurethane eingesetzt werden, die keine Siloxangruppen einpolymerisiert enthalten.

- Das erfindungsgemäße Mittel kann als Komponente e) mindestens ein nichtionisches, siloxanhaltiges, wasserlösliches oder -disper-
40 gierbares Polymer, insbesondere ausgewählt unter den zuvor beschriebenen Polyethersiloxanen, enthalten. Der Anteil dieser Komponente beträgt dann im Allgemeinen etwa 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

- 45 Das erfindungsgemäße Mittel kann als zusätzliche Komponente mindestens ein wasserunlösliches Silicon, insbesondere ein Polydimethylsiloxan, z. B. die Abil®-Typen der Fa. Goldschmidt, enthal-

ten. Der Anteil dieser Komponente beträgt dann im Allgemeinen etwa 0,0001 bis 0,2 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

- 5 Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich gegebenenfalls einen Entschäumer, z. B. auf Silicon-Basis, enthalten. Die Menge des Entschäumers beträgt im Allgemeinen bis zu etwa 0,001 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels.
- 10 Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Mittel als Komponente f) wenigstens eine Ester der allgemeinen Formel $R^{20}-CO-OR^{21}$, worin R^{20} für einen geradkettigen oder verzweigten C_5 - bis C_{30} -, bevorzugt C_{10} - bis C_{20} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht, wobei der Alkenylrest 1,2,3 oder 4 nicht benachbarte Doppelbindungen aufweisen kann. R^{21}
- 15 steht vorzugsweise für einen geradkettigen oder verzweigten C_1 - bis C_{30} -, insbesondere C_5 - bis C_{22} -Alkylrest oder für einen geradkettigen oder verzweigten C_6 - bis C_{30} -, insbesondere C_8 - bis C_{22} -Alkenylrest, der 1,2,3 oder 4 nicht benachbarte Doppelbindungen aufweisen kann.
- 20 Bevorzugt werden die Ester der Capronsäure, Carpylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Lino-
- 25 lensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren Mischungen, mit Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol,
- 30 Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Eurcylalkohol und Brassidyalkohol sowie deren Mischungen, eingesetzt. Vorzugsweise werden Ester eingesetzt, die in Fettsäure und Fettalkoholkomponente zusammen mindestens 24, vorzugsweise mindestens 30 Kohlenstoffatome und gegebenenfalls eine Doppelbindung aufweisen. Typische Beispiele sind Oleylerucat, Erucyloleat, Behenyloleat und Ceteraryloleat.

- Weiterhin sind als Komponenten f) Amide der allgemeinen Formel $R^{20}-CO-NR^{22}R^{23}$ bevorzugt, wobei R^{20} die zuvor angegebenen Bedeutungen aufweisen kann und R^{22} und R^{23} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_{12} -Alkyl oder C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl stehen.
- 40

- Weiterhin sind als Komponente f) gesättigte sowie einfach oder mehrfach ungesättigte Alkohole bevorzugt. Geeignete C_8 - bis
- 45 C_{30} -Alkylreste sind die zuvor genannten. Die Alkohole können einzeln oder als Gemische eingesetzt werden. Solche Alkohole und Alkoholgemische sind z. B. erhältlich durch Hydrierung von Fettsäure-

ren aus natürlichen Fetten und Ölen oder von synthetischen Fettsäuren, z. B. aus der katalytischen Oxidation von Paraffinen. Geeignete Alkohole und Alkoholgemische sind weiterhin erhältlich durch Hydroformylierung von Olefinen mit gleichzeitiger Hydrierung der Aldehyde, wobei im Allgemeinen Gemische aus geradkettigen und verzweigten primären Alkoholen (Oxo-Alkohole) resultieren. Geeignete Alkohole und Alkoholgemische sind weiterhin erhältlich durch partielle Oxidation von n-Paraffinen nach bekannten Verfahren, wobei überwiegend lineare sekundäre Alkohole erhalten werden. Geeignet sind weiterhin die im Wesentlichen primären, geradkettigen und geradzahligen Ziegler-Alkohole.

Bevorzugte Alkohole f) sind die sogenannten Guerbetalkohole. Guerbetalkohole, die bevorzugt als Komponente f) eingesetzt werden, werden vorzugsweise durch basenkatalysierte Eigenkondensation von linearen und/oder verzweigten Alkoholen mit 6 bis 22 und vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen erhalten. Eine Übersicht hierzu findet sich in A. J. O'Lennick in Soap Cosm. Chem. Spec. (April) 52 (1987). Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte von technischen Fettalkoholschnitten mit 8 bis 10 bzw. 16 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Die zuvor als Komponente f) genannten Verbindungen können einzeln oder als Mischungen eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel, die die Komponente f) enthalten, weisen im Allgemeinen auch ohne einen Einsatz von Silicon-haltigen Komponenten gute anwendungstechnische Eigenschaften, wie z. B. eine gute Flexibilität und einen angenehmen Griff auf.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält vorzugsweise zusätzlich zu den zuvor genannten Komponenten:

- g) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 35 Gew.-%, wenigstens eines Tensids,
- h) 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 4 Gew.-%, wenigstens eines Farbstoffes und/oder UV-Absorbers,
- i) 0 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2,5 Gew.-%, wenigstens eines Salzes,
- k) 0 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2,5 Gew.-%, wenigstens eines Verdickers,

sowie gegebenenfalls weitere übliche Zusatzstoffe. Diese liegen dann im Allgemeinen jeweils in einer Menge von etwa 0 bis 0,2 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vor.

5

Die erfindungsgemäßen Mittel besitzen den Vorteil, dass sie einerseits den Haaren die gewünschte Festigkeit verleihen und die Polymere leicht auswaschbar (redispergierbar) sind und das Haar andererseits elastisch bleibt.

10

Vorteilhafterweise eignen sich die erfindungsgemäßen Polyurethane auch als Komponente in Haarbehandlungsmitteln, die zusätzlich wenigstens ein weiteres herkömmliches Haarpolymer enthalten. Auch mit diesen Mischungen werden im Allgemeinen bessere Flexibilität-

15 ten erzielt als bei den entsprechenden Polymeren oder Mischungen, die die erfindungsgemäßen Polyurethane nicht enthalten. Die erfindungsgemäßen Polyurethane eignen sich somit auch zur Verbesserung der Elastizität herkömmlicher Haarfestigungsmittel. Diese verleihen den Haaren dann im Allgemeinen eine sehr gute Flexibi-

20 lität und Geschmeidigkeit.

Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

25 I. Herstellung von Oligomeren

Oligomer 01:

Herstellung eines Polyurethandiols aus Hexamethylendiisocyanat 30 und Neopentylglykol

In einem 4-Halskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Rückflusskühler und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet war, wurden 624 g (6 mol) Neopentylglykol

35 und 0,3 Tetrabutylorthotitanat in 490 g Methylethylketon unter Erhitzen auf eine Temperatur von etwa 50 °C und unter Rühren gelöst. Anschließend wurden unter Rühren 840 g (5 mol) Hexamethylendiisocyanat zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur anstieg. Unter Rückfluss wurde das Reaktionsgemisch dann zwei

40 Stunden gerührt und anschließend unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhielt eine klare, hochviskose 75 gew.-%ige Lösung eines Polyurethandiols mit einer OH-Zahl von etwa 75 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 1500 g/mol.

Oligomer O2:

Herstellung eines Polyurethans auf Basis von Polytetrahydrofuran

- 5 In einem 4-Halskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Rückflusskühler und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet war, wurden 650 g (1 mol) Polytetrahydrofuran ($M_n = 650$ g/mol) und 0,1 g Tetrabutylorthotitanat vorgelegt und die Mischung unter Rühren auf etwa 50 °C erwärmt. Anschließend
10 wurden unter Rühren 109,5 g (0,65 mol) Hexamethylendiisocyanat zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur anstieg. Das Reaktionsgemisch wurde weitere drei Stunden bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhielt man ein wachsartiges Produkt mit einer OH-Zahl von etwa 50 mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 2250 g/mol.
15

Die Herstellung des Oligomers O2 kann auch analog der Herstellungsvorschrift für das Oligomer O1, d. h. in einem Lösungsmittel, wie Methylethylketon, erfolgen.

20

Oligomer O3:

Herstellung eines Polyurethans auf Basis eines Polyesterdiols

- 25 Durch Polykondensation von 3,5 mol Sebacinsäure und 4,5 mol 1,6-Hexandiol wurde ein Hydroxylgruppen-haltiges Polyesterdiol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 1 150 g/mol erhalten. Analog der Herstellungsvorschrift für das Oligomer O2 wurden 1 mol des Polyesterdiols und 0,65 mol Hexamethylendiisocyanat umgesetzt. Man erhielt ein hartes wachsartiges Produkt mit
30 einer OH-Zahl von etwa 30 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 3700 g/mol.

- Analog zu Oligomer O3 wurde das Oligomer O4 hergestellt. Die eingesetzten Edukte und deren Mengen finden sich in der folgenden
35 Tabelle 1.

Oligomer O5:

- 40 Herstellung eines Polyurethans auf Basis eines Polysiloxandiols

- Nach der allgemeinen Herstellungsvorschrift für das Oligomer O1 wurden 1 mol Polysiloxandiol ($M_n = 900$ g/mol, Tegomer® H-Si 2122 der Fa. Goldschmidt) und 0,65 mol Hexamethylendiisocyanat in Methylethylketon umgesetzt.
45

Die Herstellung von Oligomeren dieses Typs kann auch nach der allgemeinen Vorschrift für das Oligomer O2, d. h. ohne Zusatz eines Lösungsmittels, erfolgen.

5 Oligomer O6:

Herstellung eines Polyurethans auf Basis eines Polysiloxandiamins

Analog der Herstellungsvorschrift für das Oligomer O1 wurden
10 1 mol Polysiloxandiamin ($M_n = 900$ g/mol, Tegomer® A-Si 2122 der Fa. Goldschmidt) und 0,65 mol Hexamethylendiisocyanat in Methyl-ethylketon bei einer Temperatur von etwa 30 °C und ohne Zusatz eines Katalysators umgesetzt.

15 Oligomer O7:

Herstellung eines Hydroxylgruppen-haltigen Reaktionsproduktes eines Polyurethandiols mit einer Dimerfettsäure

20 In einem 4-Halskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Rückflusskühler und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet war, wurde nach der allgemeinen Herstellungsvorschrift für das Oligomer O1 ein Polyurethandiol aus 2 mol 1,6-Hexandiol und 1 mol Hexamethylendiisocyanat hergestellt. An-
25 schließend wurde der Rückflusskühler durch einen absteigenden Kühler ersetzt. Unter Stickstoffatmosphäre wurden 0,65 mol einer Dimerfettsäure zugegeben und das Reaktionsgemisch erwärmt, wobei zunächst das Methyl-ethylketon bei einer Temperatur von 80 bis 110 °C abdestilliert wurde. Nach weiterer Temperaturerhöhung auf
30 160 °C wurde das Reaktionsgemisch weitere drei Stunden gerührt und die Reaktionstemperatur dann stündlich um etwa 20 °C gesteigert, bis sie etwa 210 °C erreicht hatte. Nach weiteren fünf Stunden bei etwa 210 °C lag die Säurezahl unter 2. Man ließ auf Raumtemperatur abkühlen und erhielt ein gelbes, fast klares Wachs mit einer OH-
35 Zahl von etwa 48 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 2300 g/mol.

Oligomer O8:

40 Herstellung eines Hydroxylgruppen-haltigen Reaktionsproduktes eines Polyurethans mit Sebacinsäure

Analog der allgemeinen Herstellungsvorschrift für das Reaktions-
produkt O7 wurde zunächst ein Polyurethandiol aus 2 mol 1,6-He-
45 xandiol und 1 mol Hexamethylendiisocyanat hergestellt und anschließend mit 0,65 mol Sebacinsäure umgesetzt.

Tabelle 1: Oligomere

Oligomer Nr.	HDI ¹⁾ [mol]	NPG ²⁾ [mol]	1,6-HD ³⁾ [mol]	Sebacin- säure [mol]	Dimerfett- säure ⁴⁾ [mol]	Polysiloxandia- min/diol ⁵⁾ [mol]	Poly-(THF) ⁶⁾ [mol]
01	5	6	-	-	-	-	-
02	0,65	-	-	-	-	-	1
03	0,65	-	4,5	3,5	-	-	-
04	0,65	-	2	-	3	-	-
05	0,65	-	-	-	-	1 (Diol)	-
06	0,65	-	-	-	-	1 (Diamin)	-
07	1	-	2	-	0,65	-	-
08	1	-	2	0,65	-	-	-

1) Hexamethylendiisocyanat

2) Neopentylglykol

3) 1,6-Hexandiol

4) Dimerfettsäure, Empol® 1008 der Fa. Henkel

5) Polysiloxandiol, $M_n = 900$ g/mol (Tegomer® H-Si 2122 der Fa. Goldschmidt)Polysiloxandiamin, $M_n = 900$ g/mol (Tegomer® A-Si 2122 der Fa. Goldschmidt)6) Polytetrahydrofuran, $M_n = 650$ g/mol

II. Herstellung von Polymeren

II.1: Öllösliche Polymere P9 bis P11

5

Analog der Herstellungsvorschrift zu Oligomer O3 wurden die Polymere P9 bis P11 aus Edukten gemäß Tabelle 2 hergestellt.

II.2: Wasserlösliche Polymere P12 und P13

10

Analog der Herstellungsvorschrift zu Oligomer O2 wurden die Polymere P12 und P13 aus Edukten gemäß der Tabelle 2 in Masse hergestellt.

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 2: Polymere

Polymer Nr.	HDI 1) [mol]	DMPA 2) [mol]	PE-diol 3) [mol]	Polysilo- xandiol 4) [mol]	Poly-(THF) 5) [mol]	PEG-1500 6) [mol]
P9	9,5	-	10	-	-	-
P10	9,5	-	9	1	-	-
P11	9,5	-	9	-	1	-
P12	9,5	-	-	-	-	10
P13	9,5	1,5	-	-	-	8,5

1) Hexamethylendiisocyanat

2) Dimethylolpropansäure

3) Polyesterdiol aus Dimerfettsäure und 1,6-Hexandiol, $M_n = 2000$ g/mol4) Polysiloxandiol, $M_n = 900$ g/mol (Tegomer® H-Si 2122 der Fa. Goldschmidt)5) Polytetrahydrofuran, $M_n = 1000$ g/mol6) entalkalisiertes Polyethylenglykol, $M_n = 1500$ g/mol

Anwendungstechnische Beispiele (Oligomere O1 bis O8 und öllösliche Polymere P9 bis P11):

- 5 Zur Herstellung von Formulierungen der zuvor genannten Oligomere und Polymere werden diese mit einem C₁₂- bis C₁₅-Alkylbenzoat (Finsolv® TN) in einer Menge gemäß Tabelle 3 gemischt und die Eigenschaften der resultierenden Mischungen beurteilt.

10 Tabelle 3:

	Beispiel Nr.	Ölkomponente		
		20 Gew.-%	10 Gew.-%	5 Gew.-%
15	O1	unlöslich	unlöslich	unlöslich
	O2	fast klares viskoses Öl	fast klares viskoses Öl	klares viskoses Öl
	O3	festes, leicht trübes Wachs	festes, fast klares Wachs	gerade festes, fast klares Wachs
20	O4	festes klares Wachs	festes, klares Wachs	klares hochviskoses Öl
	O5	fast klares, viskoses Öl, trennt sich in zwei Phasen beim Stehen	fast klares, viskoses Öl, trennt sich in zwei Phasen beim Stehen	fast klares, viskoses Öl, trennt sich in zwei Phasen beim Stehen
25				
	O6	trübes viskoses Öl, trennt sich in zwei Phasen beim Stehen	leicht trübes viskoses Öl, trennt sich in zwei Phasen beim Stehen	fast klares, viskoses Öl, trennt sich in zwei Phasen beim Stehen
30				
	O7	sehr festes, klares Wachs	festes, klares Wachs	klares hochviskoses Öl
	O8	sehr festes, klares Wachs	festes, leicht trübes Wachs	fast klares hochviskoses Öl
35	P9	sehr festes, klares Wachs	festes, klares Wachs	gerade festes, klares Wachs
	P10	gerade festes, klares Wachs	gerade festes, klares Wachs; Verölgeln beim Schütteln	klares viskoses Öl
40				
	P11	festes, fast klares Wachs	gerade festes, fast klares Wachs; Verölgeln beim Schütteln	klares viskoses Öl
45				

50

Formulierungsbeispiele für eine Verwendung in der Hautkosmetik
(Oligomere O1 bis O8 und öllösliche Polymere P9 bis P11):

Tabelle 4:

5

	Einsatzstoff	Einsatzgebiet			
		Ölgrundlage	Salben- grundlage	Wachs- grundlage	Stift- grundlage
10	Oligomer/Polymer aus Bsp.-Nr./ [Gew.-%]	O4, O7, O8, P9, P10, P11/ 5	O4, O7, O8, P9/ 5	O4, O7, P9/ 10	O4, O7, O8, P9/ 30
	Paraffinöl [Gew.-%]	10	-	-	-
15	Kosmetisches Öl: Finsolv® TN ¹⁾ Miglyol ²⁾ Ricinusöl [Gew.-%]	60 - -	Fins.u/o Migl. 30 -	65 - 15	60 - 10
20	Paraffinwachs ³⁾	-	5	5	-
	Vaseline	20	50	5	-
	Bienenwachs ⁴⁾	5	5	-	-
	Cetylalkohol	-	5	-	-

25

1) C₁₂-C₁₅-Alkylbenzoat

2) Neutralöl, Triglycerid gesättigter Pflanzenfettsäuren

3) Homopolymeres Polyethylenwachs (Luwax® A, BASF),
Copolymeres Polyethylenwachs, Copolymer Acrylsäure (Luwax®
EAS, BASF),
Copolymeres Polyethylenwachs, Copolymer Vinylacetat (Luwax®
EVA, BASF)
und Gemische davon

30

4) z. B. Berry Wax und/oder Ultrabee WD (beides Fa. Kahl,
Deutschland)

35

Die Formulierungen können weitere Komponenten, ausgewählt unter
Farbpigmenten, öllöslichen Vitaminen, öllöslichen UV-Absorbern,
Parfüm, etherischen Ölen, Konservierungsmitteln, etc. enthalten.

40

45

Beispiele für emulgatorfreie Emulsionen (Oligomere und öllösliche Polymere):

5	Ölphase:	Gew.-%	Chemische Bezeichnung/ CTFA-Name:
	Finsolv® TN	18	C ₁₂ -C ₁₅ -Alkylbenzoat
	Oligomer/Polymer O4, O7, O8, P9, P10, P11	2	
10	Nip Nip®, Nipa Laboratories Ltd. USA	0,1	Methyl- und Propyl-4-hydroxybenzoat (7:3)
15	Wasserphase:	Gew.-%	
	Wasser	79,2	
	Carbopol 940	0,4	Polyacrylsäure (Fa. Goodrich)
	Mowiol 4/88	0,2	Polyvinylalkohol (Verseifungsgrad 88 %, Fa. Hoesch)
	Germall 115	0,1	Imidazolidinylharnstoff
20			

Herstellung der emulgatorfreien Emulsionen

Zur Herstellung der emulgatorfreien Emulsionen werden die Komponenten für Öl- und Wasserphase getrennt eingewogen und die Ölphase bei ca. 100 °C und die Wasserphase bei ca. 60 °C homogenisiert. Dann gibt man die temperierte Ölphase (20 - 80 °C) langsam unter Rühren zu der ebenfalls gegebenenfalls temperierten Wasserphase (0 - 80 °C). Je höher die Temperaturen der Wasser- bzw. Ölphase sind, desto feiner sind die erhaltenen Emulsionen. Nach Neutralisation mit 2-Amino-2-methylpropanol (50 %ig in Wasser) auf pH 7,5 bis 8,5 werden stabile Emulsionen erhalten.

Beispiele für Cremes (Oligomere und öllösliche Polymere):

35	Ölphase:	Gew.-%	Chemische Bezeichnung/ CTFA-Name:
	Paraffinöl	4,5	
	Cremophor® A6 (BASF AG)	2,5	Ceteareth-6 (Stearylalkohol-Ethoxylat)
40	Cremophor® A6 (BASF AG)	2,5	Ceteareth-25 (Fettalkohol-Ethoxylat)
	Cetylalkohol	3,5	
	Glycerinmonostearat s.e.	2,5	Glycerylstearat
45	Palmitinsäure-i-propylester	2,0	
	Luvitol® EHO (BASF AG)	6,2	Ceteraryloctanoat

52

Oligomer/Polymer O4, O7, O8, -P9, P10, P11	1,1	
Nip Nip®, Nipa Laboratories Ltd. USA	0,1	Methyl- und Propyl-4-hydroxybenzoat (7:3)

5

Wasserphase:	Gew.-%	
Wasser	75,0	
Germall 115	0,1	Imidazolidinylharnstoff

10

Ölphase:	Gew.-%	Chemische Bezeichnung/ CTFA-Name:
Paraffinöl	4,5	
15 Cremophor® A6 (BASF AG)	2,5	Ceteareth-6 (Stearylalkohol-Ethoxylat)
Cremophor® A6 (BASF AG)	2,5	Ceteareth-25 (Fettalkohol-Ethoxylat)
Luwax® A	3,6	
20 Glycerinmonostearat s.e.	2,5	Glycerylstearat
Palmitinsäure-i-propylester	2,0	
Luvitol® EHO (BASF AG)	6,2	Ceteraryloctanoat
Oligomer/Polymer O4, O7, O8, P9, P10, P11	1,0	
25 Nip Nip®, Nipa Laboratories Ltd. USA	0,1	Methyl- und Propyl-4-hydroxybenzoat (7:3)

30

Wasserphase:	Gew.-%	
P12 oder P13	1,0	
Wasser	74,0	
Germall 115	0,1	Imidazolidinylharnstoff

Herstellung:

35

Einwiegen und unter Rühren die Ölphasen und Wasserphase getrennt bei einer Temperatur von ca. 80 °C homogenisieren. Wasserphase langsam in Ölphase einrühren. Unter Rühren langsam auf Raumtemperatur abkühlen.

40

Beispiele für die Verwendung in der Haarkosmetik (wasserlösliche Polymer 12 und 13):

45

Gel mit wasserlöslichen Polymeren und Polyvinylalkohol

	Zusammensetzung	Gew.-%
5	a) wässrige Lösung Carbopol 940 (1 %ig) ¹⁾	100
	b) wässrige Lösung Polymer 12 oder 13 (10 %ig)	50
	c) wässrige Lösung Mowiol 4/88 (20 %ig) ²⁾	49
	d) AMP-Lösung (10 %ig) ³⁾	1

10

1) Carbopol 940: Polyacrylsäure (Fa. Goodrich)

2) Mowiol 4/88: Polyvinylalkohol (Verseifungsgrad 88 %, Hoesch)

3) AMP: Aminomethylpropanol

15

Herstellung:

20

Ein Gemisch aus b), c) und d) wird unter Rühren auf eine Temperatur von ca. 40 °C gebracht. Anschließend wird eine wässrige Polyacrylsäure-Lösung zugegeben und weiter gerührt bis das Gemisch eine leicht trübe homogene Lösung ergibt. Die Lösung wird unter Rühren auf eine Temperatur von etwa 25 °C abgekühlt. Nach Zugabe von Aminomethylpropanol wird ein klares Gel gebildet.

III. Polyurethanherstellung

25

Herstellungsmethode A:

Beispiel 3

30

In einem Rührapparat, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Rückflusskühler und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet war, wurden 600 g (0,3 mol) Oligomer Ol, 600 g (0,4 mol) eines Polyesterdiols ($M_n = 1500$ g/mol, hergestellt aus Isophthalsäure, Adipinsäure, Neopentylglykol und Cyclohexan-

35

dimethylol), 124,8 g (1,2 mol) Neopentylglykol, 375,2 g (2,8 mol) Dimethylolpropansäure und 0,5 g Tetrabutylorthotitanat in 760 g Methylethylketon unter Erhitzen auf eine Temperatur von etwa 80 °C und unter Rühren gelöst. Nachdem sich alles gelöst hatte, wurde das Reaktionsgemisch auf ca. 50 °C abgekühlt. Anschließend wurden

40

unter Rühren 1111 g (5 mol) Isophorondiisocyanat zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur anstieg. Unter Rückfluss wurde das Reaktionsgemisch dann solange gerührt, bis der Isocyanatgruppengehalt des Gemisches praktisch konstant blieb, und anschließend unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann gab man zur Um-

45

setzung der freien Isocyanatgruppen 276 g (3,1 mol) 2-Amino-2-methyl-1-propanol als wässrige Lösung bei einer Temperatur von etwa 40 °C zu dem Gemisch, um dieses zu 100 % zu neutralisieren. Die

Flexibilitätseigenschaften der so erhaltenen Polymere sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bei 40 °C erhält man eine wässrige (Mikro)dispersion. Pulverförmige Produkte können durch Sprühtrocknen erhalten werden.

5

Analog dieser Herstellungsvorschrift wurden auch die Polymere V1, 2, 4-6 und 11 hergestellt.

Alle Carbonsäure-haltigen Polyurethane wurden mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol zu 100 % neutralisiert. Die kationischen Polyurethane 11 und 12 wurden mit Milchsäure neutralisiert, Polyurethan 13 wurde mit Dimethylsulfat quaternisiert.

Herstellungsvorschrift B:

15

Beispiel 7

In einem Rührapparat, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Rückflussskühler und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet war, wurden 600 g (0,4 mol) eines Polyesterdiols ($M_n = 1000$ g/mol, hergestellt aus Isophthalsäure, Adipinsäure, Neopentylglykol und Cyclohexandimethylol), 187,2 g (1,8 mol) Neopentylglykol und 0,5 g Tetrabutylorthotitanat in 350 g Methylethylketon unter Erhitzen auf eine Temperatur von ca. 50 °C und unter Rühren gelöst. Anschließend wurden unter Rühren 252 g (1,5 mol) Hexamethylendiisocyanat zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur anstieg. Unter Rückfluss wurde das Reaktionsgemisch etwa zwei Stunden gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden 124,8 g (1,2 mol) Neopentylglykol, 375,2 g (2,8 mol) Dimethylolpropansäure und 200 g Methylethylketon zu dem Reaktionsgemisch gegeben und unter Erhitzen auf eine Temperatur von etwa 80 °C und unter Rühren gelöst. Nachdem sich alles gelöst hatte, wurde das Reaktionsgemisch auf ca. 50 °C abgekühlt. Anschließend wurde unter Rühren ein Gemisch aus 222 g (1 mol) Isophorondiisocyanat und 672 g (4 mol) Hexamethylendiisocyanat zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur anstieg. Unter Rückfluss wurde das Reaktionsgemisch dann solange gerührt, bis der Isocyanatgruppengehalt praktisch konstant blieb und anschließend unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann gab man zur Umsetzung der freien Isocyanatgruppen 276 g (3,1 mol) 2-Amino-2-methyl-1-propanol als wässrige Lösung bei einer Temperatur von etwa 40 °C zu dem Gemisch, um dieses zu 100 % zu neutralisieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bei 40 °C erhält man eine wässrige (Mikro)dispersion. Pulverförmige Produkte können durch Sprühtrocknen erhalten werden.

Analog dieser Herstellungsvorschrift wurden auch die Polymere 8-10, 12 und 13 hergestellt.

Die Beurteilung der anwendungstechnischen Eigenschaften erfolgte 5 durch Notenvergabe für die Flexibilität von unabhängigen Fachleuten. Die Notenskala ist in Tabelle 6 wiedergegeben.

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 5: Polyurethane

Bei- spiel Nr.	P(Ester- diol) [mol]	Poly- THF [mol]	Polysiloxan- dianin [mol]	Oligo- mer OI [mol]	HDI [mol]	NPG [mol]	DMPA [mol]	MDEA [mol]	IPDI [mol]	Her- stel- lungs- methode	Flexi- bili- täts- note
V1	0,7	-	-	-	-	1,2	2,8	-	5	A	4
2	-	-	-	0,7	-	1,2	2,8	-	5	A	3
3	0,4	-	-	0,3	-	1,2	2,8	-	5	A	3
4	0,4	-	-	0,3	1,5	1,2	2,8	-	3,5	A	3
5	0,4	-	-	0,3	3	1,2	2,8	-	2	A	2-3
6	-	-	-	0,7	3	1,2	2,8	-	2	A	2
7	0,4 *)	-	-	-	1,5 *) 4	1,8 *) 1,2	2,8	-	1	B	1-2
8	-	-	-	-	3,5 *) 4	4,2 *) 1,2	2,8	-	1	B	1-2
9	0,4 *)	-	0,1 *)	-	1,8 *) 4	1,8 *) 1,2	3,0	-	1	B	1-2
10	0,4 *)	-	-	-	2,8 *) 4	1,8 *) 1,2	3,0	1	1	B	1-2
11	-	0,4	-	0,3	2,2	1,2	-	3,0	3	A	1-2

ker(B) !
NPG

12	-	0,4 *)	-	-	1,8 *)	1,8 *)	-	3,0	2	B	1-2
13	-	0,4 *)	0,1 *)	-	1,8 *)	3	-	3,2	1	B	1

*) Die so gekennzeichneten Komponenten werden in einem ersten Reaktionsschritt miteinander umgesetzt.

P(Esterdiol): Polyesterdiol aus Isophthalsäure, Adipinsäure, Neopentylglykol, Dimethylolcyclohexan; MG \approx 1500 g/mol

Poly-THF: Polytetrahydrofuran, $M_n = 1000$ g/mol

Polysiloxandiamin: $M_n = 900$ g/mol (Tegomer® A-Si 2122 der Fa. Goldschmidt)

HDI: Hexamethylendiisocyanat
 NPG: Neopentylglykol
 DMPA: Dimethylolpropanensäure
 MDEA: N-Methyldiethanolamin
 IPDI: Isophorondiisocyanat
 AMP: Amino-2-methyl-propanol

Tabelle 6: Flexibilität

Note	Flexibilität
5 1	sehr flexibel
2	flexibel
3	mäßig flexibel
4	spröde

10 Anwendungstechnische Beispiele

Beispiele 14 bis 25

Aerosol-Haarspray-Formulierungen mit einem VOC-Gehalt von 97 Gew.-%:

15	Polyurethan gemäß Beisp. 2-13	3,00	Gew.-%
	Ethanol	57,00	Gew.-%
	Dimethylether	34,96	Gew.-%
	Parfüm, Zusatzstoffe	q.s.	
20	(u. a. Erucasäureester)		

Beispiele 26 bis 37

Kompakte Aerosol-Haarspray-Formulierungen mit einem VOC-Gehalt von 80 Gew.-%:

25	Polyurethan gemäß Beisp. 2-13	5,00	Gew.-%
	Ethanol	40,00	Gew.-%
	Dimethylether	34,96	Gew.-%
	Wasser	15,00	Gew.-%
30	Parfüm, Zusatzstoffe	q.s.	

Beispiele 38 bis 49

Haarspray-Formulierungen mit einem VOC-Gehalt von 55 Gew.-%:

35	Polyurethan gemäß Beisp. 2-13	3,00	Gew.-%
	Ethanol	20,00	Gew.-%
	Wasser	42,00	Gew.-%
	Dimethylether	34,96	Gew.-%
	Parfüm, Zusatzstoffe	q.s.	

40

Beispiele 50 bis 61

Pump-Haarspray:

	Polyurethan gemäß Beisp. 2-13	5,00	Gew.-%
45	Ethanol	54,96	Gew.-%
	Wasser	40,00	Gew.-%

Parfüm, Zusatzstoffe

q.s.

Beispiele 62 bis 73

Schaum-Conditioner

:[Gew.-%]

5 Polymer 2-13 (25%ige wässrige

Lösung

20,00

Cremophor® A25⁷⁾

0,20

Comperlan® KD⁸⁾

0,10

Wasser

69,70

10 Propan/Butan

9,96

Parfüm, Konservierungsmittel

q.s.

7) CTFA-Name: Ceteareth 25, Fa. BASF AG, Umsetzungsprodukt aus
Fettalkohol und Ethylenoxid

15 8) CTFA-Name: Coamide DEA, Fa. Henkel, Kokosfettsäureamid

Zur Herstellung der Schaum-Conditioner werden die Komponenten
eingewogen und unter Rühren gelöst. Anschließend werden sie in
einen Spender abgefüllt und das Treibgas zugesetzt.

20

Beispiele 74 bis 85

Aerosol-Haarspray mit einem VOC-Gehalt von 80 Gew.-% auf Basis
von Polyurethanoligomeren

25 Polymer gemäß Beisp. 2-13

5,00 Gew.-%

Oligomer 2-8

0,10 Gew.-%

Ethanol

40,00 Gew.-%

Dimethylether

34,96 Gew.-%

Wasser

14,90 Gew.-%

30 Parfüm, Zusatzstoffe

q.s.

Beispiele 86 bis 88

Conditioner-Shampoo:

[Gew.-%]

35 A) Texapon® NSO 28%ig⁹⁾

50,00

Comperlan® KD

1,00

Polymer 11-13 (25%ige wässrige

Lösung

20,00

Parfümöl

q.s.

40

B) Wasser

27,5

Natriumchlorid

1,5

Konservierungsmittel

q.s.

45 9) Natriumlaurylsulfat, Fa. Henkel

Zur Herstellung der Conditioner-Shampoos werden die Komponenten A) und B) getrennt eingewogen und unter Mischen gelöst. Dann wird Phase B) langsam unter Rühren zu Phase A) gegeben.

5 Beispiele für Anwendungen in der Hautkosmetik

Beispiele 89 bis 95
O/W-Cremes

10	Ölphase:	Gew.-%	CTFA-Name:
	Oligomer 2-8	1,1	
15	Cremophor® A6 (BASF AG)	3,5	Ceteareth-6 (Stearylalkohol-Ethoxylat)
	Cremophor® A25 (BASF AG)	3,5	Ceteareth-25 (Fettalkohol-Ethoxylat)
	Glycerinmonostearat s.e.	2,5	Glycerylstearate
20	Paraffinöl	7,5	
	Cetylalkohol	3,5	
	Luvitol® EHO (BASF AG)	3,2	Cetearyl octanoat
	Nip-Nip®, Nipa Laboratories Ltd., USA	0,1	Methyl- und Propyl-4-hydroxybenzoate (7:3)
25	Wasserphase:	Gew.-%	
	Wasser	75,0	
	Germall II, Sutton Laboratories Inc., USA	0,1	Diazolidinylharnstoff

30 Zur Herstellung der Cremes werden die Komponenten für Öl- und Wasserphase getrennt eingewogen und bei 80 °C homogenisiert. Dann gibt man die Wasserphase langsam unter Rühren zu der Ölphase. Anschließend lässt man unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen.

35 Beispiele 96 bis 107
O/W-Cremes

40	Ölphase:	Gew.-%	CTFA-Name:
	Cremophor® A6 (BASF AG)	3,5	Ceteareth-6 (Stearylalkohol-Ethoxylat)
45	Cremophor® A25 (BASF AG)	3,5	Ceteareth-25 (Fettalkohol-Ethoxylat)
	Glycerinmonostearat s.e.	2,5	Glycerylstearate
	Paraffinöl	7,5	
45	Cetylalkohol	3,5	

61

Luvitol® EHO (BASF AG)	3,2	Cetearyl octanoat
Nip-Nip®, Nipa Laboratories Ltd., USA	0,1	Methyl- und Propyl-4-hydroxybenzoate (7:3)

5	Wasserphase:	Gew.-%	
	Polymer 2-13	1,5	
	Wasser	74,6	
10	Germall II, Sutton Laboratories Inc., USA	0,1	Diazolidinylharnstoff

Zur Herstellung der Cremes werden die Komponenten für Öl- und Wasserphase getrennt eingewogen und bei 80 °C homogenisiert. Dann gibt man die Wasserphase langsam unter Rühren zu der Ölphase. Anschließend lässt man unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen.

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Kosmetisches Mittel, enthaltend:

5

wenigstens ein Oligomer oder Polymer aus

A) mindestens einem Diisocyanat,

10

B) mindestens einer Verbindung mit wenigstens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, die ausgewählt ist unter

15

B1) aliphatischen und cycloaliphatischen Polyolen, Polyaminen und/oder Aminoalkoholen,

B2) Polyetherolen und/oder Diaminopolyethern,

B3) Polysiloxanen mit wenigstens zwei aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül,

B4) Polyesterpolyolen,

20

und Mischungen davon, und

C) gegebenenfalls mindestens einer Dicarbonsäure und/oder Hydroxycarbonsäure,

25

wobei das Oligomer pro Molekül wenigstens zwei Urethan- und/oder Harnstoffgruppen und zusätzlich wenigstens zwei weitere funktionelle Gruppen, die ausgewählt sind unter Hydroxyl-, primären und/oder sekundären Aminogruppen, umfasst.

30

2. Kosmetisches Mittel, enthaltend:

wenigstens ein Oligomer aus

35

A) mindestens einem Diisocyanat,

B) mindestens einer Verbindung mit wenigstens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, die ausgewählt ist unter

40

B1) aliphatischen und cycloaliphatischen Polyolen, Polyaminen und/oder Aminoalkoholen,

B2) Polyetherolen und/oder Diaminopolyethern,

B3) Polysiloxanen mit wenigstens zwei aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül,

45

B4) Polyesterpolyolen,

und Mischungen davon, und

C) gegebenenfalls mindestens einer Dicarbonsäure und/oder Hydroxycarbonsäure,

5

wobei das Oligomer pro Molekül wenigstens zwei Urethan- und/oder Harnstoffgruppen und zusätzlich wenigstens zwei weitere funktionelle Gruppen, die ausgewählt sind unter Hydroxyl-, primären und/oder sekundären Aminogruppen, umfasst.

10

3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, enthaltend wenigstens ein Oligomer, welches mindestens eine Komponenten B4) eingebaut enthält, die ausgewählt ist unter Estern zwei- oder mehrwertiger Alkohole mit mindestens einer Carbonsäure, wobei die Carbonsäure ausgewählt ist unter

15

- cyclischen und acyclischen Dicarbonsäuren, erhalten durch Dimerisierung ungesättigter C₆- bis C₃₀-Carbonsäuren,
- aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen C₈- bis C₃₀-Dicarbonsäuren,
- 20 - C₈- bis C₃₀-Hydroxycarbonsäuren

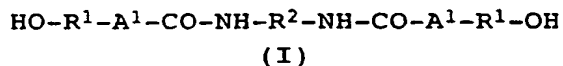
20

und Mischungen davon.

25 4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, enthaltend wenigstens ein Oligomer aus den Komponenten A), B1) und C).

5. Mittel nach Anspruch 4, wobei das Oligomer erhältlich ist durch Umsetzung mindestens einer Verbindung aus den Komponenten A) und B1) der allgemeinen Formel I

30



35

worin

R¹ für C₂- bis C₁₂-Alkylen, C₅- bis C₈-Cycloalkylen oder Arylen steht, wobei Alkylenreste durch einen oder zwei C₅- bis C₈-Cycloalkylen- oder Arylenreste unterbrochen sein können,

40

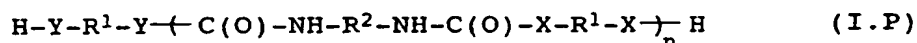
R² für einen von einem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diisocyanat nach Entfernen der Isocyanatgruppen abgeleiteten Rest steht,

A¹ für O oder NR³ steht, wobei R³ für Wasserstoff, C₁- bis C₆-Alkyl oder C₅- bis C₈-Cycloalkyl steht,

45

mit mindestens einer Verbindung der Komponente C), die ausgewählt ist unter cyclischen oder acyclischen Dicarbonsäuren, erhalten durch Dimerisierung ungesättigter C₆- bis C₃₀-Carbonsäuren, aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen C₈- bis C₃₀-Dicarbonsäuren, C₈- bis C₃₀-Hydroxycarbonsäuren, und Mischungen davon.

6. Mittel nach Anspruch 1, wobei das Polymer erhältlich ist durch Umsetzung mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I.P



15

worin

R¹ für C₂- bis C₁₂-Alkylen, C₅- bis C₈-Cycloalkylen oder Arylen steht, wobei Alkylenreste durch einen oder zwei C₅- bis C₈-Cycloalkylen- oder Arylenreste unterbrochen sein können,

20

R² für einen von einem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diisocyanat nach Entfernen der Isocyanatgruppen abgeleiteten Rest steht,

X in jeder Wiederholungseinheit einmal für O und einmal für A¹ steht,

25

Y einmal für O und einmal für A¹ steht,

A¹ für O oder NR³ steht, wobei R³ für Wasserstoff, C₁- bis C₆-Alkyl oder C₅- bis C₈-Cycloalkyl steht, und

n für eine ganze Zahl von 1 bis 20, und bevorzugt 1 bis 5, steht,

30

mit mindestens einer Carbonsäure C), die ausgewählt ist unter cyclischen oder acyclischen Dicarbonsäuren, erhalten durch Dimerisierung ungesättigter C₆- bis C₃₀-Carbonsäuren, aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen C₈- bis C₃₀-Dicarbonsäuren, C₈- bis C₃₀-Hydroxycarbonsäuren, und Mischungen davon.

35

7. Verwendung von Oligomeren, wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert, als Komponente pharmazeutischer und kosmetischer Zubereitungen, bevorzugt in kosmetischen Zubereitungen zur Behandlung der Haut oder der Haare, zur Modifizierung der rheologischen Eigenschaften von Zusammensetzungen auf Basis von Verbindungen geringer Polarität sowie als Zwischenprodukte zur Herstellung wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Polyurethane.

40

45

8. Verwendung von Oligomeren, wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert, als oder in Beschichtungsmittel(n) und als oder in Behandlungsmittel(n) für nichtsaugfähige Oberflächen, bevorzugt Metalle, Kunststoffe, Textilsynthesefasern und Glas, und
- 5 für saugfähige Oberflächen, bevorzugt Holz, Papier, Baumwolle und Leder, sowie als Verdickungsmittel für Flüssigkeiten niedriger Polarität.
9. Oligomere aus den Komponenten A) und B4) und aus den Komponenten A), B1) und C), wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert.
10. Kosmetisches Mittel, enthaltend:
- 15 i) wenigstens ein öllösliches Polyurethan, das
- A) mindestens ein Diisocyanat,
- B) mindestens eine Verbindung mit wenigstens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, die ausgewählt ist unter
- 20 B1) aliphatischen und cycloaliphatischen Polyolen, Polyaminen und/oder Aminoalkoholen,
- 25 B2) Polyetherolen und/oder Diaminopolyethern,
- B3) Polysiloxanen mit wenigstens zwei aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül,
- B4) Polyesterpolyolen,
- 30 und Mischungen davon, und
- C) gegebenenfalls mindestens eine Dicarbonsäure und/oder Hydroxycarbonsäure,
- 35 eingebaut enthält,
- ii) wenigstens eine kosmetisch verträgliche hydrophobe Verbindung,
- 40 iii) gegebenenfalls wenigstens eine von ii) verschiedene kosmetische aktive Substanz und
- iv) gegebenenfalls wenigstens einen Zusatzstoff.
- 45 11. Mittel nach Anspruch 10, wobei die Komponente A) ausgewählt ist unter aliphatischen Diisocyanaten.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 10 oder 11, wobei die Komponente B) ausgewählt ist unter Polyesterpolyolen-B4), die wenigstens einen Ester eines zwei- oder mehrwertigen Alkohols mit wenigstens einer cyclischen oder acyclischen Dicarbonsäure, erhalten durch Dimensionierung ungesättigter C₆- bis C₃₀-Carbonsäuren, umfassen.
13. Mittel nach eines der Ansprüche 10 bis 12, wobei die hydrophobe Verbindung ausgewählt ist unter
- I) Ölen, bevorzugt Mineralölen, vollsynthetischen Ölen, Ölen pflanzlichen und tierischen Ursprungs und etherischen Ölen, Fetten, gesättigten acyclischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen, Estern von Monocarbonsäuren mit ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen, Siliconölen und Mischungen davon,
- II) von I) verschiedenen synthetischen Polyethylenwachsen,
- III) Vaseline, und Mischungen davon.
14. Mittel nach Anspruch 13, wobei die hydrophobe Verbindung wenigstens eine Komponente II und/oder III umfasst.
15. Verwendung der öllöslichen Polyurethane wie in Anspruch 10 definiert, als oder in kosmetischen Öl-, Pomaden-, Salben- und Wachsgrundlagen, zur Formulierung von O/W- und W/O-Emulsionen, als Komponente pharmazeutischer und kosmetischer Zubereitungen, bevorzugt in kosmetischen Zubereitungen zur Behandlung der Haut oder der Haare, zur Modifizierung der rheologischen Eigenschaften von Zusammensetzungen auf Basis von Verbindungen geringer Polarität, als oder in Beschichtungsmittel(n) und als oder in Behandlungsmittel(n) für nichtsaugfähige Oberflächen, bevorzugt Metalle, Kunststoffe, Textilsynthesefasern und Glas, und für saugfähige Oberflächen, bevorzugt Holz, Papier, Baumwolle und Leder, sowie als Verdickungsmittel für Flüssigkeiten niederer Polarität.
16. Wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyurethane aus:
- a) mindestens einem Oligomer, wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert,
- b) mindestens einer Verbindung mit einem Molekulargewicht im Bereich von 56 bis 600, die zwei aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,

- c) mindestens einer Verbindung, die zwei aktive Wasserstoff-
— fatome und mindestens eine ionogene und/oder ionische
Gruppe pro Molekül aufweist,
- 5 d) gegebenenfalls mindestens einem Polymerisat mit minde-
stens zwei aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül,
- e) mindestens einem Diisocyanat.
17. Kosmetisches oder pharmazeutisches Mittel, das wenigstens ein
Polyurethan nach Anspruch 16 enthält.
- 10 18. Kosmetisches Mittel nach Anspruch 17 in Form eines Haarbe-
handlungsmittels, enthaltend
- a) 0,5 bis 20 Gew.-% mindestens eines Polyurethans, wie in
15 Anspruch 15 definiert,
- b) 50 bis 99,5 Gew.-% wenigstens eines Lösungsmittels, aus-
gewählt unter Wasser, wassermischbaren Lösungsmitteln und
Mischungen davon,
- 20 c) 0 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-%, eines
Treibmittels,
- d) 0 bis 10 Gew.-% eines von a) verschiedenen, in Wasser
25 löslichen oder dispergierbaren Harppolymers,
- e) 0 bis 0,5 Gew.-% einer wasserlöslichen oder wasserdisper-
gierbaren Siliconverbindung,
- 30 f) 0 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,0001 bis 0,5 Gew.-%, wenig-
stens einer Verbindung, die ausgewählt ist unter Estern
und Amiden von gesättigten und einfach oder mehrfach un-
gesättigten C₅- bis C₃₀-Carbonsäuren, gesättigten und
einfach oder mehrfach ungesättigten C₈- bis C₃₀-Alkoholen
35 und Mischungen davon.
19. Verwendung der Polyurethane, wie in Anspruch 16 definiert,
als Hilfsmittel in der Kosmetik, bevorzugt als Beschichtungs-
mittel für Haar, Haut und Nägel, insbesondere in der Haarkos-
40 metik, vorzugsweise als Festigerpolymer in Haarsprays,
Schaumfestigern, Haarmousse, Haargel und Shampoos.
20. Verwendung der Polyurethane, wie in Anspruche 16 definiert,
in der dekorativen Kosmetik, bevorzugt in Mascara, Make-up
45 und Lidschatten, als polymerer Emulgator oder Coemulgator zur
Formulierung von kosmetischen oder pharmazeutischen Präpara-
ten sowie als Hilfsmittel in der Pharmazie, bevorzugt als

oder in Beschichtungsmittel(n) oder Bindemittel(n) für feste Arzneiformen.

21. Verwendung der Polyurethane, wie in Anspruch 16 definiert,
5 als oder in Beschichtungsmittel(n) für die Textil-, Papier-, Druck-, Leder- und Klebstoffindustrie sowie als Polymeremulgator für nicht-kosmetische Zubereitungen.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08456

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/08 C08G18/61 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 11854 A (TYNDALE PLAINS-HUNTER) 26 March 1998 (1998-03-26) page 2, line 25 -page 7, line 8; claims 1-6,11; examples 2,4,13,14,19	1-4,7-9
A	EP 0 751 162 A (L'OREAL) 2 January 1997 (1997-01-02) page 2, line 45 -page 7, line 55 page 13, line 23 -page 14, line 2; claims 1-11,23; examples	1
A	EP 0 619 111 A (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING) 12 October 1994 (1994-10-12) page 2, line 16 -page 4, line 41; claims 1-11; examples	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 January 2001

Date of mailing of the international search report

01/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08456

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9811854 A	26-03-1998	US 6130309 A EP 0957854 A	10-10-2000 24-11-1999
EP 751162 A	02-01-1997	FR 2736057 A AT 159741 T CA 2180030 A DE 69600088 D DE 69600088 T ES 2112667 T JP 9012425 A US 6166093 A	03-01-1997 15-11-1997 28-12-1996 04-12-1997 26-02-1998 01-04-1998 14-01-1997 26-12-2000
EP 619111 A	12-10-1994	CA 2120644 A,C DE 69401230 D DE 69401230 T JP 6321741 A US 5626840 A	07-10-1994 06-02-1997 24-04-1997 22-11-1994 06-05-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 00/08456

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/08 C08G18/61 A61K7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 11854 A (TYNDALE PLAINS-HUNTER) 26. März 1998 (1998-03-26) Seite 2, Zeile 25 -Seite 7, Zeile 8; Ansprüche 1-6,11; Beispiele 2,4,13,14,19	1-4,7-9
A	EP 0 751 162 A (L'OREAL) 2. Januar 1997 (1997-01-02) Seite 2, Zeile 45 -Seite 7, Zeile 55 Seite 13, Zeile 23 -Seite 14, Zeile 2; Ansprüche 1-11,23; Beispiele	1
A	EP 0 619 111 A (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING) 12. Oktober 1994 (1994-10-12) Seite 2, Zeile 16 -Seite 4, Zeile 41; Ansprüche 1-11; Beispiele	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Januar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Kennzeichen

PCT/EP 00/08456

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9811854 A	26-03-1998	US 6130309 A	10-10-2000
		EP 0957854 A	24-11-1999
EP 751162 A	02-01-1997	FR 2736057 A	03-01-1997
		AT 159741 T	15-11-1997
		CA 2180030 A	28-12-1996
		DE 69600088 D	04-12-1997
		DE 69600088 T	26-02-1998
		ES 2112667 T	01-04-1998
		JP 9012425 A	14-01-1997
		US 6166093 A	26-12-2000
EP 619111 A	12-10-1994	CA 2120644 A,C	07-10-1994
		DE 69401230 D	06-02-1997
		DE 69401230 T	24-04-1997
		JP 6321741 A	22-11-1994
		US 5626840 A	06-05-1997

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.